Eine Berechnung von Einelektronenzuständen in paramagnetischem und in ferromagnetischem Nickel

vorgelegt von
Gero Meister

1972

Eine Berechnung von Einelektronenzuständen in paramagnetischem und in ferromagnetischem Nickel

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der
Doktorwürde der Fakultät für Physik an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Gero Meister

München, im Januar 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Stierstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1972

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Die Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationswechselwirkungen bei der Berechnung von Einelektronenzuständen in Kristallen	4
3.	Das Modifizierte MAPW-Verfahren	10
3.1	Die Grundzüge des Verfahrens	10
3.2	Die Berechnung von Wellenfunktionen in nullter Näherung für paramagnetisches Nickel	13
4.	Das Hartree-Potential	16
4.1	Die Bestimmung eines Hartree-Potentials aus Elektronenwellenfunktionen	16
4.2	Die Aufstellung des Potentials für Nickel	24
5.	Einteilchenzustände in einer modifizierten Hartree-Fock-Näherung	27
5.1	Die Matrixelemente des nichtlokalen Potentials	27
5.2	Die Berechnung von Einteilchenzuständen bei ferromagnetischen Metallen	34
5.3	Die numerische Behandlung der Matrixelemente	35
6.	Ergebnisse der Rechnungen mit nichtlokalem Potential	39
6.1	Diskussion der zum Vergleich herangezogenen Experimente und Rechnungen	39

		Seite
6.2	Ergebnisse für den paramagnetischen Fall	41
6.2.1	Die Festlegung der Abschirmkonstanten	41
6.2.2	Zusammenstellung der Energieeigenwerte	46
6.2.3	Berechnung einer Ladungsdichte am Kernort	61
6.3	Ergebnisse für den ferromagnetischen Fall	62
6.3.1	Die Symmetrie der Spinaufspaltung	62
6.3.2	Zusammenstellung der Energieeigenwerte	63
6.3.3	Zusammenfassender Vergleich von experimentell gefundenen Energiedifferenzen mit berechneten Werten	70
7.	Zusammenfassung	74
8.	Literaturverzeichnis	76

1. Einleitung

Die Elektronenzustände in paramagnetischem und in ferromagnetischem Nickel sind sowohl theoretisch als auch experimentell sehr häufig untersucht worden und gelten als "grundsätzlich" verstanden.

Bei Bandstrukturberechnungen an diesem Metall zeigte sich, daß - wie bei allen Übergangsmetallen - die Lage und die Breite einiger Energiebänder äußerst empfindlich ist gegenüber der Näherung, in der die Austauschwechselwirkung der Elektronen berücksichtigt wird.

Bei den bisher vorliegenden selbstkonsistenten Rechnungen[1)2)] wurde für das nichtlokale Austauschpotential der Hartree-Fock-Gleichung ausschließlich die von Slater herrührende Näherung benutzt, die ein lokales Austauschpotential liefert, das der dritten Wurzel der Ladungsdichte der Elektronen proportional ist. Neuere theoretische Untersuchungen von Kohn und Sham[3)] und Herman und Ortenburger[4)] liefern für den Ausdruck von Slater Vorfaktoren, die kleiner als eins sind. Für Nickel hat Connolly[2)] Rechnungen durchgeführt sowohl für den vollen Slater-Austauschterm als auch für zwei Drittel dieses Wertes. Dabei zeigte sich, daß die Übereinstimmung mit experimentell bestimmbaren Werten für einige Größen besser war bei Berücksichtigung des vollen Austauschterms, für andere hingegen für den reduzierten Austauschterm. Unabhängig vom Vorfaktor erwies sich die Spinaufspaltung um einen Faktor zwei zu groß gegenüber dem Experiment. Die Ergebnisse lassen nur den Schluß zu, daß neue Formen des Austauschterms betrachtet werden müssen - soweit möglich unter Einschluß der sehr wesentlichen Korrelationswechselwirkungen - um bessere Übereinstimmung der Einteilchenzustände mit dem Experiment zu finden.

Einen neuen Zugang zumVerständnis von Austausch- und Korrelationswechselwirkungen bietet die Anwendung der modernen Vielteilchentheorie auf die Kristallelektronen. Den umfangreichen Untersuchungen im Fall des homogenen Elektronengases stehen erst verhältnismäßig wenige Arbeiten gegenüber, die sich mit den Vielteilcheneffekten in realen Kristallen befassen[5)6)7)13)14)]. Gemeinsam ist diesen Untersuchungen der Versuch, das System wechselwirkender Elektronen durch schwach gedämpfte Quasiteilchenzustände zu beschreiben. Dabei können zumindest in der Nähe der Fermikante stabile Einteilchenzustände erwartet werden[8)].

In dieser Arbeit wird ein von Bross[7)] vorgeschlagenes Verfahren zur Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Kristallen auf paramagnetisches und auf ferromagnetisches Nickel angewendet. Im Fall von Lithium[9)] und neuerdings auch bei Kupfer[10)] konnten bei ähnlichen Rechnungen vielversprechende Ergebnisse erhalten werden.

In den folgenden Abschnitten wird dargestellt, welche Näherungen durchgeführt werden müssen, um von einer Einteilchengleichung, die gedämpfte Einteilchenzustände mit komplexen Energieeigenwerten beschreibt, zu einer Gleichung zu gelangen, die ein orthonormierbares Eigenfunktionssystem und reelle Energieeigenwerte garantiert. Und zwar ergibt sich eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung, die ein Glied enthält, das einer abgeschirmten nichtlokalen Austauschwechselwirkung entspricht.

Mit dem MAPW-Verfahren[11)12)] werden geeignete Ausgangswellenfunktionen bestimmt, die zur Berechnung eines Hartree-Potentials und zur Linearisierung der Eigenwertgleichung dienen. Wenn man diese durch eine ihr äquivalente

Variationsaufgabe ersetzt hat, kann sie, wenn auch mit sehr großem numerischen Aufwand, gelöst werden und liefert Einteilchenwellenfunktionen und Einteilchenenergien für Nickel im paramagnetischen und im ferromagnetischen Zustand. Die berechneten Eigenfunktionen dürften besonders geeignet sein, um damit Vielteilcheneffekte zu untersuchen, die im Rahmen einer Theorie unabhängiger Quasiteilchen nicht berücksichtigt werden können.

2. Die Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationswechselwirkungen bei der Berechnung von Einelektronenzuständen in Kristallen

In diesem Abschnitt soll, ausgehend von einer Integrodifferentialgleichung für nichtstabile Quasiteilchen, eine Näherung beschrieben werden[7], die zu einer Eigenwertgleichung für stabile Quasiteilchen führt, wobei Austausch- und Korrelationswechselwirkungen in einer über Hartree-Fock hinausgehenden Näherung berücksichtigt sind. Dadurch werden die bekannten Mängel der Hartree-Fock-Näherung, z.B. die an der Fermikante verschwindende Zustandsdichte, vermieden.

Es soll im folgenden davon ausgegangen werden, daß der Hamiltonoperator des Elektronensystems keine spinabhängigen Wechselwirkungen enthält. Der Einfluß der relativistischen Terme auf die Energieeigenwerte liegt in Kristallen in der gleichen Größenordnung wie bei freien Atomen. Für das Nickelatom ergeben sich Aufspaltungen der Energiezustände der äußeren Elektronen[15] von etwa .01 Ry.

Man kann somit davon ausgehen, daß die Form der Energiebänder und die Struktur der Fermioberfläche nicht wesentlich beeinflußt wird durch diese Aufspaltung. Eine nachträgliche Einführung relativistischer Korrekturen bleibt möglich.

Nicht vernachlässigt werden können dagegen die relativistischen Terme bei der Berechnung von Größen, die von der Elektronenverteilung in Kernnähe bestimmt sind, wie beispielsweise die Ladungsdichte am Kernort.

Für diese Größen sind Korrekturen angebbar[16], die eine

Umrechnung der nichtrelativistisch gewonnenen Werte gestatten.

Bei Vernachlässigung relativistischer Effekte genügen die Quasiteilchenzustände $\Phi_{n\vec{k}}(\mathfrak{r})$ der Integrodifferentialgleichung[17]

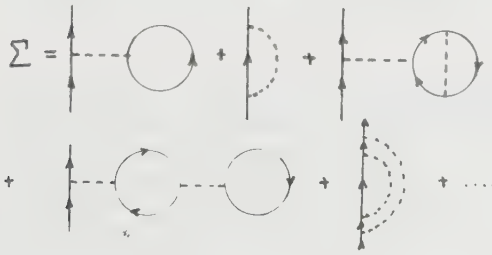
$$\left[E_{n\vec{k}} + \Delta - V(\mathfrak{r})\right]\Phi_{n\vec{k}}(\mathfrak{r}) - \int \Sigma'(\mathfrak{r},\mathfrak{r}',E_{n\vec{k}})\,\Phi_{n\vec{k}}(\mathfrak{r}')\,d\tau' = 0 \qquad (2.1)$$

Dabei bezeichnet n den Bandindex, $\vec{k}$ den Ausbreitungsvektor und $\mathfrak{r} = (\vec{x},\alpha)$ Orts- und Spinkoordinate des Quasiteilchens, $-\Delta$ ist der Operator der kinetischen Energie. Das Potential $V(\vec{r})$ besteht aus dem selbstkonsistent zu berechnenden Hartreeanteil der Elektronenverteilung und dem Potential der an den Gitterplätzen fixierten Kerne.

Alle Austausch- und Korrelationswechselwirkungen des Vielelektronensystems sind in dem komplexen Selbstenergieoperator Σ' enthalten, der seinerseits von den zu bestimmenden Einteilchenenergien abhängig ist.

Die Eigenwerte der Gleichung (2.1) sind komplex, jedoch sollen jetzt Näherungen durchgeführt werden, die zu einem hermiteschen Operator $\tilde{\Sigma}$ führen und für den sich stabile Quasiteilchenzustände und reelle Eigenwerte ergeben.

$\tilde{\Sigma}$ ist durch die Summe aller eigentlichen irreduziblen Selbstenergieanteile bestimmt und läßt sich durch die Graphen der Art darstellen



(2.2)

Dabei stehen die durchgezogenen Linien für die freie Einteilchen-Greenfunktion

$$G_0(x,x',t-t') = -i \langle \Phi_0 | T \{ \psi(x,t)\, \psi^+(x',t') \} | \Phi_0 \rangle \,, \qquad (2.3)$$

wobei Φ_0 den Grundzustand des nichtwechselwirkenden Systems bedeutet, T ist der Zeitordnungsoperator und ψ, ψ^+ sind Feldoperatoren, die sich nach einem vollständigen System von Blochzuständen $\varphi_{n\vec{k}}(\mathfrak{r})$ entwickeln lassen gemäß

$$\psi(x) = \sum_{n\vec{k}} c_{n\vec{k}}\, \varphi_{n\vec{k}}(x) \,,$$

$$\psi^+(x) = \sum_{n\vec{k}} c^+_{n\vec{k}}\, \varphi^*_{n\vec{k}}(x) \,.$$

Die Vektoren $\vec{k}$ sind reduzierte Ausbreitungsvektoren, $c^+_{n\vec{k}}$ erzeugt ein Blochelektron im Zustand $n,\vec{k}$.

Die gestrichelten Linien in der obigen Darstellung für Σ entsprechen der Coulombwechselwirkung $v(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \frac{2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}$ (x).

Berücksichtigt man als Näherung für Σ ' nur den zweiten Term in (2.2), so entspricht die Lösung von (2.1) einer im allgemeinen nicht selbstkonsistenten Hartree-Fock-Näherung (der erste Term von (2.2) ist im Potential $V(\mathfrak{r})$ bereits enthalten).

Hier sollen folgende Näherungen für Σ ' durchgeführt werden: Vernachlässigt man Vertexkorrekturen, dann kann der Selbstenergieoperator dargestellt werden durch[18)]

(x) Im folgenden werden alle dimensionsbehafteten Größen in atomaren Einheiten, Energiewerte in Rydberg angegeben.

$$\Sigma^{1}(r,r',\omega) \approx i \int G(r,r',\omega-\omega') \; V_{eff}(r,r',\omega')\, d\omega' \qquad (2.4)$$

Dabei ist $G(r,r',\omega-\omega')$ die Fouriertransformierte der exakten Einteilchen-Greenfunktion, die entsprechend (2.3) definiert ist, wobei jedoch Φ_0 durch den exakten Grundzustand zu ersetzen ist. $V_{eff}(r,r',\omega')$ ist eine effektive Wechselwirkung, die über folgende Relation verknüpft ist mit der nackten Coulombwechselwirkung $v(r-r')$ und der inversen Dielektrizitätsfunktion $\epsilon^{-1}(r,r',\omega)$[19)20)].

$$V_{eff}(r,r',\omega) = \int v(r-r'')\, \epsilon^{-1}(r'',r',\omega)\, dr'' .$$

Das Problem ist damit reduziert auf die Aufgabe, geeignete Näherungen für die exakte Einteilchen-Greenfunktion und für die Dielektrizitätsfunktion in (2.4) einzuführen.

Zur Bestimmung der effektiven Wechselwirkung ging Bross[7)] von der Dysongleichung in der Fourierdarstellung aus. Für die Fouriertransformierte der effektiven Wechselwirkung $V_{eff}(q, G_\gamma, \omega)$ konnte er folgende Näherungslösung angeben: Für kleine q, $G_\gamma = (0,0,0)$ und im Grenzfall $\omega=0$ gilt

$$V_{eff}(q, G_\gamma=(0,0,0), \omega=0) = \frac{8\pi}{q^2+\varkappa^2} \qquad (2.5)$$

mit

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega} N(E_F)} \quad . \qquad (2.6)$$

Dabei ist Ω das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle, $N(E_F)$ die Zustandsdichte der Quasiteilchen an der Fermikante und $\vec{k}_1$ ein reziproker Gittervektor. Setzt man die Anteile für $\vec{k}_1 \neq (0,0,0)$ identisch Null, dann findet man im Ortsraum

$$V_{eff}(\vec{r},\vec{r}',t-t') = 2\,\frac{e^{-\varkappa|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,\delta(t-t'), \qquad (2.7)$$

das bedeutet, daß die Coulombwechselwirkung in dieser Näherung über eine statische Abschirmkonstante $\varkappa$ abgeschirmt wird.

In dieser Näherung wird (2.4)

$$\Sigma^{1}(\vec{r},\vec{r}',t-t') \approx -2\,G(\vec{r},\vec{r}',t=0^{-})\,\frac{e^{-\varkappa|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,. \qquad (2.8)$$

Die Einteilchengleichung (2.1) liefert dann wegen der Hermitezität des Operators auf der rechten Seite von (2.8) ein Orthogonalsystem stabiler Quasiteilchenzustände $\varphi_{n\vec{k}}$ mit reellen Energien $E_{n\vec{k}}$. Ersetzt man in dem Ausdruck für die exakte Greenfunktion den exakten Grundzustand näherungsweise durch denjenigen Grundzustand, der durch sukzessives Auffüllen der Blochzustände $\varphi_{n\vec{k}}$ entsteht, dann reduziert sich der Ausdruck für die exakte Greenfunktion auf die Austauschladungsdichte der gesuchten Quasiteilchen

$$G(\vec{r},\vec{r}',t=0^{-}) \approx -\sum_{n\vec{k}}^{\text{bes.}} \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})\,\varphi^{*}_{n\vec{k}}(\vec{r}')\,. \qquad (2.9)$$

Diese Näherungen zusammenfassend lautet dann die Einteilchengleichung endgültig

$$[\epsilon_{kk} + \Delta - V(r)]\,\varphi_{kk}(r) + \lambda \sum_{k'k'}^{besq} \varphi_{k'k'}(r) * \int \varphi^{*}_{k'k'}(r') \frac{e^{-\varkappa|r-r'|}}{|r-r'|} \varphi_{kk}(r')\, d\tau' = 0 , \tag{2.10}$$

dabei sind ϵ_{nk} die sich näherungsweise ergebenden Einteilchenenergien.

Die nichtlineare Integrodifferentialgleichung (2.10) kann nur iterativ gelöst werden. Wie man zweckmäßigerweise dazu vorgeht, wird im Abschnitt (5.1) beschrieben.

Bei Rechnungen für Lithium[9] hat sich gezeigt, daß für Alkalimetalle der näherungsweise gefundene Zusammenhang (2.6) der Abschirmkonstanten $\varkappa$ mit der Zustandsdichte der Quasiteilchen an der Fermikante $N(E_F)$ nur wenig modifiziert werden muß, um mit Experimenten verträgliche Ergebnisse zu erhalten. Anders ist es bei Übergangsmetallen. Hier haben die lokalen Feldkorrekturen in der effektiven Wechselwirkung, die durch die Anteile mit $\vec{k}_\lambda \neq (0,0,0)$ gegeben sind, offenbar einen großen Einfluß. Bei diesen Metallen wird die physikalisch plausible Form einer statisch abgeschirmten Austauschwechselwirkung beibehalten, man wird aber die Abschirmkonstante als freien Parameter betrachten, der durch eine experimentell bestimmbare Energiedifferenz festgelegt wird. Für Nickel liefern theoretische und experimentelle Untersuchungen von $N(E_F)$ über (2.6) $\varkappa$-Werte, die zwischen 3 und 5 liegen. Bei der Diskussion der Ergebnisse an Nickel in Abhängigkeit von $\varkappa$ wird sich zeigen, daß größere Werte benutzt werden müssen. Eine weitere Ursache für die großen $\varkappa$-Werte kann darin liegen, daß der Zusammenhang (2.6) nur für einen selbstkonsistent bestimmten Wert $\varkappa$ gilt. Da wegen des sehr großen numerischen Aufwandes, den die Lösung der Gleichung (2.10) erfordert, im folgenden nur ein Schritt einer selbstkonsistenten Rechnung durchgeführt werden kann, muß offenbleiben, ob sich die Werte der Abschirmkonstanten im Verlauf weiterer Iterationen ändern.

3. Das Modifizierte MAPW-Verfahren (MMAPW)

3.1 Die Grundzüge des Verfahrens

Hier sollen die Grundzüge des MAPW-Formalismus dargestellt werden, der einerseits benutzt wird, um die Wellenfunktionen in nullter Näherung zu bestimmen, die zur Linearisierung in die Integralgleichung (2.10) eingesetzt werden und andererseits auch dazu dient, um die gesuchten Lösungen $\psi_{n\vec{k}}$ von (2.10) zu finden. Eine ausführliche Darstellung ist in Zitat[12] gegeben.

Die Wigner-Seitz-Zelle wird in zwei Bereiche eingeteilt, eine einbeschriebene Kugel (I) und einen Restbereich (II). Der Radius r_o der Kugel wird dabei so gewählt, daß im Restgebiet (II) keine starken Oszillationen der Wellenfunktion zu erwarten sind.

Es ist zweckmäßig, Vereinfachungen zu berücksichtigen, die sich ergeben, wenn die kleine Gruppe des betrachteten $\vec{k}$-Punktes nicht nur aus der Identität besteht. Daher sollen symmetrische Kombinationen ebener Wellen[21] (SKEW) und symmetrische Kombinationen von Kugelflächenfunktionen (SKKF) eingeführt werden.

Eine SKEW ist gegeben durch

$$S^{\gamma\iota}_{\iota\nu}(\vec{k}_i,\vec{r}) = \sum_R D^{\gamma\gamma}_{\iota\nu}(R)\; e^{iR(\vec{k}+\vec{\xi}_i)\vec{r}} \qquad (3.1)$$

Dabei wurde folgende Bezeichnungsweise benutzt: $D_{\iota\nu}(R)$ ist das Matrixelement der irreduziblen Darstellung γ, ι bezeichnet die Zeile, R sind die Operationen der kleinen Gruppe von $\vec{k}$ (Gleichzeitig wird R als Abzählindex dieser Operationen benutzt). Der Index ν zählt ab, wie viele

linear unabhängige SKEW bei der Ausreduktion der j.-Schale reziproker Gittervektoren auftreten. $\tilde{\vec{k}}_j$ bezeichnet einen Repräsentanten der Schale j.

Die SKEW lassen sich entwickeln nach SKKF, die mit $z^{\gamma\iota}_{\ell\lambda}(r)$ bezeichnet werden und sphärischen Besselfunktionen $j_l(x)$

$$S^{\gamma\iota}_{j\nu}(k,r) = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell}(2\ell+1)\, j_{\ell}(|k+\tilde{k}_j|r)\, z^{\gamma\nu}_{\ell\lambda_j}(k)\, z^{\gamma\iota}_{\ell\lambda}(r), \quad (3.2)$$

hier zählt λ die linear unabhängigen SKKF für festes l ab. Die $z^{\gamma\nu}_{\ell\lambda_j}(k)$ sind bestimmt durch

$$z^{\gamma\nu}_{\ell\lambda_j}(k) = \frac{f}{n_\gamma}\, z^{*\,\gamma\nu}_{\ell\lambda}(k+\tilde{k}_j), \quad (3.3)$$

dabei ist f die Ordnung der kleinen Gruppe von $\vec{k}$ und n_γ die Dimension der betrachteten Darstellung.

Damit kann der Ansatz für die Gesamtwellenfunktion geschrieben werden

$$\psi^{\gamma\iota}_{km}(r) = \begin{cases} \sum_{j\nu} v^{\gamma m}_{j\nu}(k)\, S^{\gamma\iota}_{j\nu}(k,r) + \sum_{\substack{\ell=0\\ \lambda}}^{L} i^{\ell}(2\ell+1)\, z^{\gamma\iota}_{\ell\lambda}(r) \\ \quad \cdot \Big\{ \sum_{s=1}^{N} A^{\gamma m}_{s\ell\lambda}(k)\, R_{s\ell}(r) - \sum_{j\nu} v^{\gamma m}_{j\nu}(k)\, z^{\gamma\nu}_{\ell\lambda_j}(k) \\ \quad \cdot\, j_{\ell}(|k+\tilde{k}_j|r) \Big\} \qquad \text{in (I)} \\ \\ \sum_{j\nu} v^{\gamma m}_{j\nu}(k)\, S^{\gamma\iota}_{j\nu}(k,r) \qquad \text{in (II)} \end{cases} . \quad (3.4)$$

Der Index m numeriert die verschiedenen Lösungen, die zu festem $\vec{k}$-Punkt, fester Darstellung und Zeile gehören.

Die Funktionen $R_{sl}(r)$ sind Lösungen der radialen Differentialgleichung zum sphärischen Mittelwert des Potentials. Dabei zählt s die Anzahl der Knoten ab in ihrem Orthonormierungsintervall $0 \leq r \leq r_i$ mit $r_i > r_o$.

Dieser Satz von Entwicklungsfunktionen R_{sl} wird einmal fest bestimmt, für Nickel zeigt sich, daß der in der nullten Näherung bestimmte Satz auch zur Entwicklung der Lösungsfunktionen $\varphi_{nk}^{\rightarrow}$ der Gleichung (2.10) beibehalten werden kann.

Zur Bestimmung der gesuchten Koeffizienten $A_{sex}^{\nu\mu}(k)$ und $\upsilon_{\mu\nu}^{\nu\mu}(k)$ ersetzt man die zu lösende Einteilchengleichung (z.B. die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung des Kristalls oder (2.10)) durch das ihr äquivalente Variationsprinzip und führt die Variationsaufgabe durch. Als Nebenbedingungen, die man über Lagrange-Parameter berücksichtigt, fordert man dabei die Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung an der Grenzfläche $r=r_o$.

Dieses Vorgehen führt zu einem allgemeinen Eigenwertproblem der Form

$$(\bar{A} - E_k \bar{B})\,\vec{x} = 0. \tag{3.5}$$

$\bar{A}$ ist eine hermitesche, $\bar{B}$ eine semidefinite Matrix. Durch ein Gaußsches Eliminationsverfahren gelingt es, die verschwindenden Eigenwerte von $\bar{B}$ zu eliminieren. Dabei bleibt die Hermitezität von $\bar{A}$ erhalten. Gleichung (3.5) läßt sich auf diese Weise auf die gewöhnliche Eigenwertaufgabe

$$(\bar{\tilde{A}} - E_k \underline{1})\,\vec{\tilde{x}} = 0 \tag{3.6}$$

zurückführen. Es sei angemerkt, daß das hier beschriebene Verfahren, im Gegensatz beispielsweise zum APW-Verfahren, alle Eigenwerte und ein Orthogonalsystem von Eigenfunktionen, beginnend bei tiefen Rumpfzuständen bis zu hochliegenden unbesetzten Bändern, für feste γ, ι, $\vec{k}$ in einem Rechenschritt liefert.

Weitere Vorteile des MMAPW-Formalismus liegen

a) in der exakten Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung auf der Kugeloberfläche $r=r_o$,
b) in der Verwendbarkeit eines beliebig winkelabhängigen Potentials und
c) in der Möglichkeit, neben der Einteilchen-Schrödingergleichung auch allgemeinere Einteilchengleichungen, z.B. der Form (2.10), zu behandeln.

3.2 Die Berechnung von Wellenfunktionen in nullter Näherung für paramagnetisches Nickel

Mit einem von Hanus[22] angegebenen Potential in muffin-tin-Form wurden mit dem MMAPW-Verfahren Eigenwerte und Wellenfunktionen in 186 Punkten auf hochsymmetrischen Richtungen berechnet.

Das Hanus-Potential ist erzeugt worden durch Überlagerung atomarer Ladungsverteilungen, wobei von den von Watson[23)24)] in Hartree-Fock-Näherung bestimmten Nickel-Atomfunktionen ausgegangen wurde.

Der Austausch wurde in der Slaterschen Näherung

$$\bar{V}_{ex} = -6 \left(6 \rho_{el} / 8\pi \right)^{1/3}$$

berücksichtigt, wobei für die Ladungsdichte der Elektronen ρ_{el} jedoch nur die 3d-Elektronen benutzt wurden. (Das führt im Bereich kleiner r-Werte zu einer fast verschwindenden Austauschkorrektur, für größere r-Werte entspricht es

etwa einem $\frac{2}{3}\,\bar{V}_{ex}$).

Im Vergleich zu den Energiebändern, die Hanus mit dem APW-Verfahren unter Verwendung seines Potentials erhielt, lagen die hier mit diesem Potential erhaltenen Bänder durchweg tiefer und zeigten veränderte Bandbreiten[12)25)]. Mittlerweile konnte Zornberg[26)] bei Verwendung des gleichen Potentials mit dem APW-Verfahren die tieferen Bänder bestätigen.

In Zusammenhang mit diesen MMAPW-Rechnungen wurden umfangreiche Tests der Wellenfunktionen durchgeführt[12)25)]. Als Ergänzung dazu soll hier in Tab. 1 gezeigt werden, wie hoch die Genauigkeit der Eigenwerte und der Eigenfunktionen getrieben werden kann, wenn eine geeignete Anzahl von Entwicklungsfunktionen im Ansatz für die Gesamtwellenfunktion berücksichtigt wird.

Als Maß für die Güte der Wellenfunktion wurde dabei der Ausdruck benutzt

$$\sigma^2 = \left[\int (H\psi_k^*)(H\psi_k)\,d\tau - E_k^2 \int \psi_k^* \psi_k\,d\tau\right]\left[\int \psi_k^* \psi_k\,d\tau\right]^{-1}.$$

Bis auf Oberflächenterme stimmt er mit dem Erwartungswert des Operators $(H-E)^2$ überein.

Tabelle 1

Test der Wellenfunktionen, die mit dem Hanus-Potential berechnet wurden

Darstellung: Δ_2 k: $\frac{2\pi}{a}$ (0,0,.5)

Anzahl der ebenen Wellen	Anzahl der Radialfunktionen für festes l	E [Ry]	σ^2 [Ry^2]
27	3	.53119	.09766
27	7	.53107	.06518
51	3	.53089	.02009
51	7	.53079	.00290
137	3	.53043	.00028
137	7	.53042	.00022
197	3	.53041	.00025
197	7	.53041	.00017
229	3	.53041	.00023
229	7	.53041	.00013

4. Das Hartree-Potential

4.1 Die Bestimmung eines Hartree-Potentials aus Elektronenwellenfunktionen

Die Bestimmung eines winkelabhängigen Kristallpotentials aus Elektronenwellenfunktionen ist mehrfach beschrieben worden. Für APW-Wellenfunktionen berechnete Rudge[27)28)] Potentiale für Lithium. Stöhr[10)] und Blumen[29)] bestimmten für Kupfer winkelabhängige Potentiale aus MMAPW-Funktionen. Unterschiede in den Berechnungen bestehen in der Zerlegung der Ladungdichte der Elektronen und in der Lösung der Poissongleichung, die bei vergleichbarem numerischen Aufwand im Orts- oder im Fourierraum erfolgen kann.

Für Rechnungen mit dem MMAPW-Formalismus wird die Ortsdarstellung nur in der einbeschriebenen Kugel (I) benötigt, weiterhin eine endliche Anzahl von Fourierkoeffizienten $V(\vec{K}_\ell)$, die von der Zahl der im Ansatz für die Wellenfunktionen mitgenommenen SKEW abhängt.

Mit der Abkürzung

$$P_{\ell\lambda}^{\nu\mu}(k,r) = (2\ell+1)\Big\{\sum_s A_{s\ell\lambda}^{\nu\mu}(k)\, R_{s\ell}(r) - \sum_{j\nu} v_{j\nu}^{\nu\mu}(k) \cdot z_{\ell\lambda j}^{\nu\nu}(k)\cdot j_\ell(|k+\vec{K}_j|r)\Big\} \tag{4.1}$$

läßt sich der Ansatz für die MMAPW-Wellenfunktionen schreiben als

$$\psi_{k\mu}^{\nu\ell}(r) = \sum_{j\nu} v_{j\nu}^{\nu\mu}(k)\, S_{j\nu}^{\nu\ell}(k,r) + \Theta(r_0-r) \cdot \sum_{\substack{\ell=0\\ \Delta}}^{L} i^\ell z_{\ell\lambda}^{\nu\ell}(r)\, P_{\ell\lambda}^{\nu\mu}(k,r) \tag{4.2}$$

mit $\Theta(x)$ Heaviside'sche Stufenfunktion.

Die partielle Ladungsdichte der Elektronen

$$\tilde{\rho}^{\gamma\ell}_{m}(k,r) = \psi^{*\gamma\ell}_{km}(r)\,\psi^{\gamma\ell}_{km}(r)$$

ist gegeben durch

$$\tilde{\rho}^{\gamma\ell}_{m}(k,r) = \sum_{\substack{\nu\nu' \\ \ell\ell'}} v^{*\gamma m}_{j'\nu'}(k)\, v^{\gamma m}_{j\nu}(k)\, S^{*\gamma\ell}_{j'\nu'}(k,r)\, S^{\gamma\ell}_{j\nu}(k,r)$$

$$+\,\theta(r_0-r)\Big\{\sum_{j}\sum_{\substack{\ell=0 \\ \lambda}}^{L}\big[v^{\gamma m}_{j\nu}(k)\,S^{\gamma\ell}_{j\nu}(k,r)\,i^{\ell}\,Z^{*\gamma\ell}_{e\lambda}(r)\,P^{*\gamma m}_{e\lambda}(k,r)+cc\big]$$

$$+\sum_{\substack{\ell,\ell'=0 \\ \lambda\lambda'}}^{L} i^{\ell-\ell'}\,Z^{*\gamma\ell}_{e'\lambda'}(r)\,Z^{\gamma\ell}_{e\lambda}(r)\,P^{*\gamma m}_{e'\lambda'}(k,r)\,P^{\gamma m}_{e\lambda}(k,r)\Big\} \qquad (4.3)$$

Sie kann in den diskreten Punkten des $\vec{k}$-Raums berechnet werden, wo der Satz der Koeffizienten $v^{\gamma m}_{j\nu}(k)$ und $A^{\gamma m}_{se\lambda}(k)$ aus MMAPW-Rechnungen bekannt ist.

Zur Bestimmung des Potentials in der Ortsdarstellung wird das Poisson-Integral benötigt

$$V(r) = 2\sum_{\substack{\gamma\ell \\ km}}^{bes} q^{\gamma}_{m}(k)\int \frac{\rho^{\gamma\ell}_{m}(k,r')}{|r-r'|}\,d\vec{r}' \qquad (4.4)$$

wobei in $\rho^{\gamma\ell}_{m}(k,r)$ die positiven Punktladungen der Kerne berücksichtigt sind.

Die Summe in (4.4) erstreckt sich über die besetzten Zustände des $\vec{k}$-Raums. Zur Bestimmung der Gewichtsfaktoren $q^{\gamma}_{m}(k)$ wird folgendermaßen vorgegangen. Zu den mit dem MMAPW-Verfahren berechneten Satz von $\vec{k}$-Punkten wurde numerisch ermittelt, für welche Volumenelemente des $\vec{k}$-Raums sie repräsentativ sind. Das führt zu Gewichtsfaktoren $q(k)$, die für alle vollbesetzten Bänder geeignet sind. Für Darstellungen γ deren Lösung m für gewisse k-Werte die Fermioberfläche schneidet, müssen die Gewichte $q(k)$

Null gesetzt werden, die $\vec{k}$-Zuständen außerhalb der Fermioberfläche entsprechen. Bei praktischen Rechnungen zeigte sich, daß bei Berücksichtigung von 186 Punkten im $\vec{k}$-Raum das berechnete Potential empfindlich nur davon abhängt, daß die Gesamtzahl der Elektronen exakt wiedergegeben wird, wenig dagegen davon wie die Wahl der Gewichte im einzelnen erfolgt.

Von den in (4.3) auftretenden Termen wird der aus Produkten von SKEW bestehende erste Term zweckmäßigerweise im Fourierraum behandelt, die verbleibenden Terme werden zusammen mit den Punktladungen der Kerne durch eine Entwicklung nach Gitterharmonischen $k^{L\alpha}(\omega)$ [30] dargestellt. Die Fourierkoeffizienten des ersten Terms in (4.3) sind gegeben durch

$$\bar{+}^{\gamma_1}_{m}(\vec{k}_\ell) = \sum_{\substack{jj' \\ \nu\nu'}} v^{*\gamma_1 m}_{j'\nu'}(k)\, v^{\gamma_2 m}_{j\nu}(k) \sum_{RR'} D^{*\gamma_1}_{L'\nu'}(R')\, D^{\gamma_2}_{L\nu}(R) \cdot \delta_{R\vec{h}_j - R'\vec{h}_{j'},\, \vec{k}_\ell} \tag{4.5}$$

Die gitterharmonischen Anteile des letzten Terms von (4.3) errechnen sich aus

$$S^{\gamma_1 L}_{mL'\alpha'}(k,\tau) = \frac{\theta(\tau_0-\tau)}{N_{L'\alpha'}} \Bigg\{ \sum_{j\nu} \sum_{\substack{\ell=0 \\ \lambda}}^{L} \sum_{\substack{\ell'=0 \\ \lambda'}}^{L+L'} v^{*\gamma_2 m}_{j\nu}(k)\, (2\ell'+1)\, i^{\ell'-\ell}\, \bar{z}^{\gamma_2\nu}_{\ell'\lambda' j}(k)$$

$$\cdot\, j_{\ell'}(|k+\tilde{h}_j|\tau)\; P^{\gamma_1 m}_{\ell\lambda}(k,\tau) \int z^{\gamma_1 L}_{\ell\lambda}(\omega)\, z^{\gamma_2 L}_{\ell'\lambda'}(\omega)\, k^{L'\alpha'}(\omega) + cc$$

$$+ \sum_{\substack{\ell=0 \\ \lambda}}^{L} \sum_{\substack{\ell'=0 \\ \lambda'}}^{L} i^{\ell'-\ell}\, P^{*\gamma_2 m}_{\ell\lambda}(k,\tau)\, P^{\gamma_2 m}_{\ell'\lambda'}(k,\tau) \int z^{*\gamma_1 L}_{\ell\lambda}(\omega)\, z^{\gamma_1 L}_{\ell'\lambda'}(\omega)\, k^{L'\alpha'}(\omega)\, d\omega \Bigg\} \tag{4.6}$$

mit der Normierungsbedingung für die Gitterharmonischen

$$\int k^{L\alpha}(\omega)\; k^{L'\alpha'}(\omega)\, d\omega = N_{L\alpha}\, \delta_{LL'}\, \delta_{\alpha\alpha'} \quad . \tag{4.7}$$

Die Größen, die durch die gewichtete Summation im $\vec{k}$-Raum entstehen, werden mit $\bar{F}(\vec{k}_\ell)$ und $\bar{\varrho}_{L\alpha}(\vec{r})$ bezeichnet.

Die Ladungsdichte des Gesamtsystems wird in drei einzeln ladungsneutrale Anteile aufgespalten

$$\varrho(\vec{r}) = \overset{I}{\varrho}(\vec{r}) + \overset{\bar{II}}{\varrho}(\vec{r}) + \overset{\bar{III}}{\varrho}(\vec{r}) \tag{4.8}$$

mit

$$\overset{I}{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_j \neq 0} \bar{F}(\vec{k}_j)\, e^{i\vec{k}_j\vec{r}} \quad , \tag{4.9}$$

$$\overset{\bar{II}}{\varrho}(\vec{r}) = \delta(\vec{r})\,(2Z - \Omega\,\bar{F}(0)) - \Theta(r_0 - r) \sum_{L\alpha}^{\infty} \bar{\varrho}_{L\alpha}(r)\, k^{L\alpha}(\vec{r}) \tag{4.10}$$

und

$$\overset{\bar{III}}{\varrho}(\vec{r}) = \Omega\,\bar{F}(0)\,\delta(\vec{r}) - \bar{F}(0) \quad . \tag{4.11}$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl.

Für $\overset{I}{\varrho}(\vec{r})$ ist die Lösung der Poissongleichung durch

$$V^{I}(\vec{r}) = 8\pi \sum_{\vec{k}_j \neq 0} \frac{1}{|\vec{k}_j|^2}\, \bar{F}(\vec{k}_j)\, e^{i\vec{k}_j\vec{r}} + C_1 \tag{4.12}$$

gegeben.

Zur Bestimmung von $V^{II}(r)$ wird das Poissonintegral ausgewertet. Man erhält

$$V^{II}(r) = \frac{Q_{00}}{r} - \sum_{L,\alpha}^{\infty} \frac{8\pi}{2L+1} k^{L\alpha}(r) \left\{ \frac{1}{r^{L+1}} \int_0^r dr' r'^{L+2} \bar{S}_{L\alpha}(r') \right.$$

$$\left. + r^L \int_r^{r_0} dr' \frac{1}{r'^{L-1}} \bar{S}_{L\alpha}(r') \right.$$

$$+ \Omega \sum_{\substack{L'\neq 0 \\ L'\alpha'}}^{\infty} \left(\frac{2}{a}\right)^{L+L'+1} Q_{L\alpha} A^{L\alpha}_{L'\alpha'} k^{L'\alpha'}(r) + C_2 . \qquad (4.13)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante. Die $Q_{L\alpha}$ sind definiert durch

$$Q_{L\alpha} = 4\pi \int_0^{r_0} dr' r'^{L+2} \bar{S}_{L\alpha}(r') . \qquad (4.14)$$

Die Koeffizienten $A^{L'\alpha'}_{L\alpha}$ können numerisch bestimmt werden. Sie hängen nur vom Gittertyp ab und liegen für bcc-Gitter[28] und fcc-Gitter[29] in tabellierter Form vor.

Der letzte Anteil entspricht einer negativen konstanten Ladungsdichte in der Wigner-Seitz-Zelle mit einer positiven Punktladung im Ursprung. Dieses System ist häufig in der Literatur behandelt worden, zuerst von Ewald[31].

Für diesen Potentialanteil ergibt sich

$$V^{III}(r) = \frac{2\pi}{3} r^2 \bar{F}(0)$$

$$+ \Omega \sum_{\substack{L\neq 0 \\ \alpha}}^{\infty} \bar{F}(0) \left(\frac{2}{a}\right)^{L+1} r^L k^{L\alpha}(r) A^{00}_{L\alpha} + C_3 . \qquad (4.15)$$

Die Koeffizienten $A^{00}_{L\alpha}$ sind ebenfalls in den oben zitierten Arbeiten zu finden.

TAB. 2 DAS HARTREE-POTENTIAL IN DER ORTSDARSTELLUNG

R	Z0(R)	Z4(R)	Z6(R)	R	Z0(R)	Z4(R)	Z6(R)	R	Z0(R)	Z4(R)	Z6(R)
0.0000	-56.000	0.0000	0.0000	0.8000	-8.294	0.0310	-0.0000	1.6000	-2.120	0.0534	0.0122
0.0235	-54.694	0.0000	0.0000	0.8235	-7.924	0.0310	0.0000	1.6236	-2.020	0.0565	0.0136
0.0471	-46.543	0.0000	0.0000	0.8471	-7.574	0.0308	0.0000	1.6471	-1.941	0.0597	0.0150
0.0706	-42.803	0.0000	0.0000	0.8706	-7.246	0.0305	0.0001	1.6706	-1.857	0.0632	0.0165
0.0941	-39.852	0.0000	0.0000	0.8941	-6.937	0.0301	0.0001	1.6942	-1.778	0.0669	0.0181
0.1177	-37.188	0.0001	0.0000	0.9177	-6.647	0.0296	0.0001	1.7177	-1.699	0.0710	0.0198
0.1412	-34.526	0.0003	0.0000	0.9412	-6.375	0.0290	0.0001	1.7412	-1.619	0.0755	0.0217
0.1647	-32.384	0.0006	0.0000	0.9647	-6.119	0.0284	0.0001	1.7648	-1.544	0.0803	0.0238
0.1882	-30.453	0.0010	0.0000	0.9883	-5.877	0.0279	0.0001	1.7883	-1.47[illegible]	0.0855	0.0261
0.2118	-28.594	0.0017	0.0000	1.0118	-5.648	0.0275	0.0001	1.8118	-1.39[illegible]	0.0911	0.0286
0.2353	-27.061	0.0026	0.0000	1.0353	-5.432	0.0272	0.0002	1.8353	-1.327	0.0972	0.0312
0.2588	-25.666	0.0038	0.0000	1.0589	-5.224	0.0270	0.0003	1.8589	-1.25[illegible]	0.1036	0.0342
0.2824	-24.332	0.0052	0.0000	1.0824	-5.026	0.0270	0.0004	1.8824	-1.19	0.1104	0.0374
0.3059	-23.159	0.0070	0.0000	1.1059	-4.836	0.0270	0.0005	1.9059	-1.125	0.1176	0.0408
0.3294	-22.058	0.0089	0.0000	1.1294	-4.653	0.0272	0.0007	1.9295	-1.062	0.1251	0.0445
0.3530	-20.991	0.0110	0.0000	1.1530	-4.477	0.0274	0.0009	1.9530	-1.002	0.1331	0.0485
0.3765	-20.001	0.0132	0.0001	1.1765	-4.308	0.0277	0.0011	1.9765	-0.945	0.1414	0.0528
0.4000	-19.051	0.0154	0.0001	1.2000	-4.146	0.0280	0.0013	2.0000	-0.893	0.1502	0.0574
0.4235	-18.130	0.0176	0.0001	1.2236	-3.991	0.0284	0.0016	2.0236	-0.841	0.1594	0.0623
0.4471	-17.255	0.0196	0.0001	1.2471	-3.843	0.0288	0.0019	2.0471	-0.794	0.1691	0.0676
0.4706	-16.416	0.0214	0.0001	1.2706	-3.701	0.0292	0.0022	2.0706	-0.748	0.1794	0.0732
0.4941	-15.610	0.0230	0.0001	1.2941	-3.565	0.0298	0.0025	2.0942	-0.705	0.1903	0.0793
0.5177	-14.844	0.0244	0.0001	1.3177	-3.435	0.0304	0.0029	2.1177	-0.663	0.2017	0.0856
0.5412	-14.115	0.0255	0.0000	1.3412	-3.310	0.0313	0.0033	2.1412	-0.622	0.2139	0.0928
0.5647	-13.425	0.0265	0.0000	1.3647	-3.188	0.0323	0.0038	2.1648	-0.582	0.2266	0.1003
0.5883	-12.771	0.0273	-0.0000	1.3883	-3.071	0.0335	0.0043	2.1883	-0.544	0.2400	0.1084
0.6118	-12.154	0.0279	-0.0001	1.4118	-2.956	0.0350	0.0048	2.2118	-0.506	0.2541	0.1171
0.6353	-11.571	0.0285	-0.0001	1.4353	-2.843	0.0366	0.0055	2.2354	-0.469	0.2688	0.1265
0.6588	-11.020	0.0291	-0.0001	1.4589	-2.732	0.0385	0.0062	2.2589	-0.433	0.2842	0.1365
0.6824	-10.500	0.0295	-0.0001	1.4824	-2.624	0.0406	0.0070	2.2824	-0.400	0.3002	0.1472
0.7059	-10.009	0.0300	-0.0001	1.5059	-2.517	0.0429	0.0079	2.3059	-0.370	0.3169	0.1586
0.7294	-9.544	0.0304	-0.0001	1.5295	-2.414	0.0453	0.0088	2.3295	-0.352	0.3341	0.1707
0.7530	-9.104	0.0307	-0.0001	1.5530	-2.313	0.0479	0.0099	2.3530	-0.335	0.3519	0.1835
0.7765	-8.688	0.0309	-0.0001	1.5765	-2.215	0.0506	0.0110				

TAB, 3 DIE FOURIERKOEFFIZIENTEN DES HARTREE-POTENTIALS

I	J	K	V(K)	I	J	K	V(K)
0	0	0	-1,7927344	7	7	3	-0,0821898
1	1	1	-1,1312012	10	2	2	-0,0813953
2	0	0	-0,9555428	6	6	6	-0,0815340
2	2	0	-0,6333304	9	5	3	-0,0770364
3	1	1	-0,5185499	10	4	0	-0,0763953
2	2	2	-0,4903033	8	6	4	-0,0764736
4	0	0	-0,4038347	10	4	2	-0,0741338
3	3	1	-0,3580494	11	1	1	-0,0724705
4	2	0	-0,3446348	7	7	5	-0,0725943
4	2	2	-0,3005776	8	8	0	-0,0700365
5	1	1	-0,2736495	11	3	1	-0,0685437
3	3	3	-0,2742762	9	7	1	-0,0686036
4	4	0	-0,2387554	9	5	5	-0,0686156
5	3	1	-0,2214756	10	4	4	-0,0681269
6	0	0	-0,2157939	8	8	2	-0,0681501
4	4	2	-0,2164711	10	6	0	-0,0663412
6	2	0	-0,1974033	8	6	6	-0,0663823
5	3	3	-0,1858216	11	3	3	-0,0650426
6	2	2	-0,1818760	9	7	3	-0,0650895
4	4	4	-0,1688265	10	6	2	-0,0646591
7	1	1	-0,1595133	12	0	0	-0,0629988
5	5	1	-0,1598813	8	8	4	-0,0630851
6	4	0	-0,1570732	11	5	1	-0,0618974
6	4	2	-0,1468320	7	7	7	-0,0619494
7	3	1	-0,1399979	12	2	0	-0,0614928
5	5	3	-0,1402381	12	2	2	-0,0600606
8	0	0	-0,1299892	10	6	4	-0,0601122
7	3	3	-0,1250224	11	5	3	-0,0590597
8	2	0	-0,1231840	9	7	5	-0,0590893
6	4	4	-0,1234767	12	4	0	-0,0573958
8	2	2	-0,1170769	9	9	1	-0,0564923
6	6	0	-0,1172361	12	4	2	-0,0561546
7	5	1	-0,1129936	10	8	0	-0,0561826
5	5	5	-0,1130967	8	8	6	-0,0562012
6	6	2	-0,1116992	10	8	2	-0,0549935
8	4	0	-0,1065623	13	1	1	-0,0540871
9	1	1	-0,1029814	11	7	1	-0,0541259
7	5	3	-0,1031945	11	5	5	-0,0541298
8	4	2	-0,1020201	9	9	3	-0,0541389
6	6	4	-0,0979447	10	6	6	-0,0538611
9	3	1	-0,0948837	12	4	4	-0,0527455
8	4	4	-0,0905455	13	3	1	-0,0519393
9	3	3	-0,0880265	11	7	3	-0,0519711
7	7	1	-0,0880873	9	7	7	-0,0519870
7	5	5	-0,0881236	12	6	0	-0,0517011
10	0	0	-0,0871430	10	8	4	-0,0517218
8	6	0	-0,0872836	12	6	2	-0,0507008
10	2	0	-0,0841650	13	3	3	-0,0499614
8	6	2	-0,0842855	9	9	5	-0,0499955
9	5	1	-0,0821359	8	8	8	-0,0488358

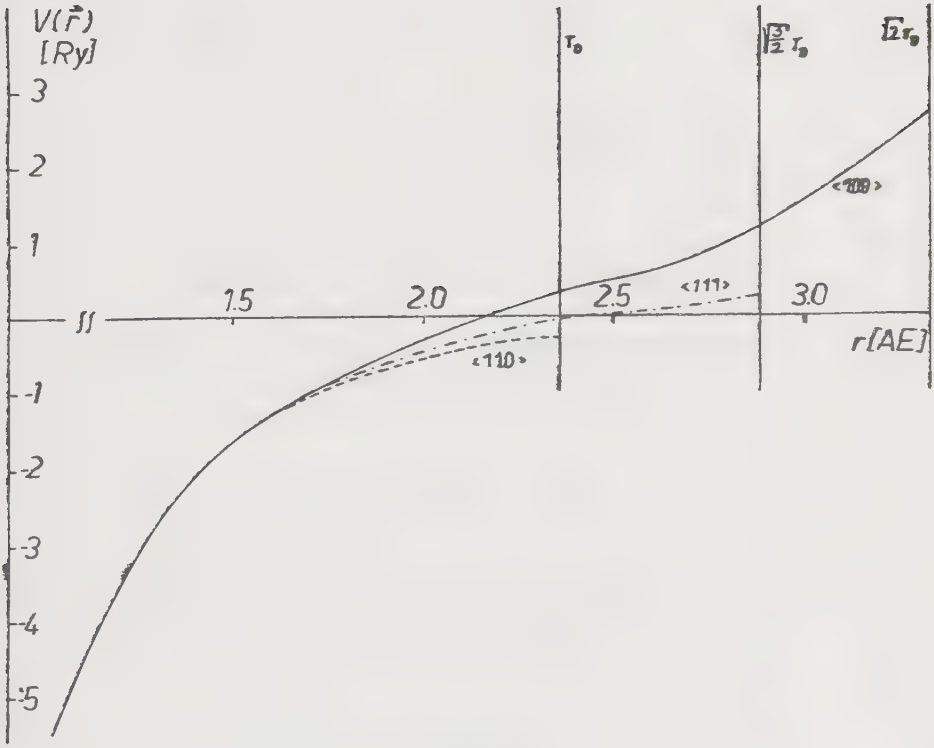


Abb. 1: Der Verlauf des Hartree-Potentials im äußeren Teil der Wigner-Seitz-Zelle für drei Raumrichtungen

4.2 Die Aufstellung des Potentials für Nickel

Bei der Berechnung des Hartree-Potentials von Nickel wurden die Wellenfunktionen in 186 Punkten des $\vec{k}$-Raums ausgewertet.

Wegen der vernachlässigbaren $\vec{k}$-Abhängigkeit der stark lokalisierten Rumpffunktionen 1s, 2s, 2p konnten diese Anteile des Potentials unabhängig bestimmt werden aus Lösungen der radialen Differentialgleichung für das Hanus-Potential. Die weiteren 18 Elektronen wurden im MMAPW-Formalismus behandelt. Die Entwicklung nach Gitterharmonischen kann bei $l = 6$ abgebrochen werden. Die Konstante im Potential ist so festgelegt, daß der Mittelwert über den Bereich II der Wigner-Seitz-Zelle verschwindet.

Aus Tab. 2 ist in 101 äquidistanten Stützstellen zwischen $r = 0$ und $r = r_o$ der Verlauf von $z_L(r) \equiv r\, V_L(r)$ für $L = 0, 4, 6$ zu entnehmen. In der Nähe von $r = r_o$ wird $z_4(r)$ vergleichbar mit $z_o(r)$. Eine Darstellung des Potentialverlaufs außerhalb der einbeschriebenen Kugel gibt Abb. 1 für die hochsymmetrischen Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$.

Die Abbildung läßt vermuten, daß eine Näherung, die ein muffin-tin-Potential benutzt, nicht gut ist.

In Tab. 3 sind die Fourierkoeffizienten des Potentials für die ersten hundert kubischen Schalen angegeben. Die Repräsentanten der kubischen Schalen sind gegeben durch

$$\vec{k}_e = \frac{2\pi}{a} (l, m, k) .$$

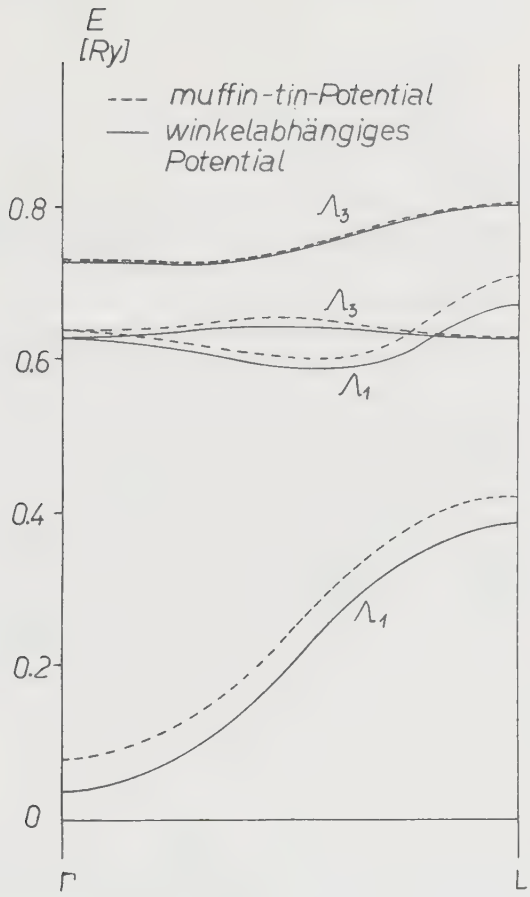


Abb. 2: Der Einfluß der Winkelabhängigkeit des Potentials auf die Energieeigenwerte der ‹111› -Richtung

Um näheren Aufschluß über die Zulässigkeit einer muffin-tin-Näherung zu erhalten, wurden folgende Testrechnungen für die Energiebänder in der <111> Richtung durchgeführt:

1. Rechnung mit winkelabhängigem Potential und exakten Fourierkoeffizienten,

2. Ortsdarstellung des Potentials in muffin-tin-Form und Berechnung der Fourierkoeffizienten aus dem muffin-tin-Potential,

3. Ortsdarstellung des Potentials in muffin-tin-Form, aber Verwendung der exakten Fourierkoeffizienten.

Die Ergebnisse von 1. und 2. zeigt Abb. 2.
Während die Zustände mit hohen d-Anteilen wie Λ_3^4 und $\Lambda_3^{2(x)}$ relativ kleine Abweichungen zeigen, wenn man zu einem muffin-tin-Potential übergeht, erreicht der Einfluß auf Zustände mit hohem s-Anteil wie Λ_1^4 etwa .04 Ry.
Im Fall 3., wo das Potential im Bereich II der Wigner-Seitz-Zelle über die Fourierkoeffizienten exakt berücksichtigt wird in seiner Winkelabhängigkeit, liegen die Abweichungen gegenüber 1. unter .01 Ry.

(x) Es werden durchgehend die Konventionen von Bouckaert, Smoluchowski und Wigner [32] benutzt.

5. Einteilchenzustände in einer modifizierten Hartree-Fock-Näherung

5.1 Die Matrixelemente des nichtlokalen Potentials

Berechnungen von Energiebandstrukturen mit einem abgeschirmten Austausch liegen vor von Bohn für Lithium[9], wobei sich zur Linearisierung des Austauschterms Ein-OPW-Funktionen als geeignet erwiesen, die den Vorteil haben, daß die auftretenden Matrixelemente mit relativ geringem Rechenzeitaufwand bewältigt werden können. Eine Linearisierung mit MMAPW-Funktionen - wie sie im Fall von Übergangs- und Edelmetallen unerläßlich erscheint - ist von Bross[7] beschrieben worden und von Stöhr[10] für Kupfer angewendet worden. In beiden Arbeiten sind die bei diesem Vorgehen auftretenden Matrixelemente aufgeführt und wurden in ähnlicher Weise auch hier behandelt. Dazu ersetzt man die Quasiteilchengleichung (2.10) durch den ihr äquivalenten Variationsausdruck J

$$J = \int d\tau\, \varphi^*_{uk}(\mathbf{r})\; H_0\, \varphi_{uk}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{uk} \int d\tau\, \varphi^*_{uk}(\mathbf{r})\, \varphi_{uk}(\mathbf{r})$$

$$- 2 \sum_{u'k'}^{\text{occ}} \iint d\tau\, d\tau' \left\{ \varphi^*_{uk}(\mathbf{r})\, \varphi_{u'k'}(\mathbf{r}) \; \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right.$$

$$\left. * \; e^{-\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\; \varphi^*_{u'k'}(\mathbf{r}')\, \varphi_{uk}(\mathbf{r}') \right\} . \qquad (5.1)$$

Die beiden ersten Terme entsprechen denjenigen, die im MMAPW-Formalismus mit lokalem Potential berücksichtigt werden. Im folgenden werden daher nur diejenigen Matrixelemente von Interesse sein, die vom letzten Term herrühren, der mit J_A bezeichnet wird. Wegen der Blocheigenschaft der

Funktionen φ_{nk} kann die Integration in (5.1) auf eine Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) beschränkt werden.

In ähnlicher Weise wie bei der Berechnung des Potentials wird es günstig sein, einzelne Anteile von J_A im Ortsraum, andere Anteile in der Fourierdarstellung zu behandeln.

Die Integration über den Fermikörper in (5.1) wird man wieder durch eine gewichtete Summation ersetzen und Gewichtsfaktoren $q^{k'}_{n'}(k')$ einführen. Die Bestimmung dieser Größen wird in (5.3) erläutert. Im folgenden soll berücksichtigt werden, daß man zur Linearisierung von (2.10) zweckmäßigerweise nur wesentlich verschiedene Funktionen $\varphi_{n'k'}(r)$ heranzieht, deren k' auf den G_n-ten Teil (G_n Ordnung der Punktgruppe des Kristalls) der Brillouin-Zone beschränkt ist. Für den kubischen Fall bedeutet das eine Beschränkung auf $\frac{1}{48}$ der Brillouin-Zone.

In der Fourierdarstellung findet man für J_A

$$J_A = -\frac{8\pi}{\Omega} \sum_{\substack{k' \\ n' \\ k'}}^{\text{bes}} q^{k'}_{n'}(k') \sum_{\ell} \bar{F}_{ex}(|k-k'+\xi_\ell|) \cdot \left| \int_{WSZ} d\tau' \, \varphi^{*k'}_{k}(r') e^{i(k-k'+\xi_\ell)r'} \varphi^{k'}_{k'}(r') \right|^2 \quad (5.2)$$

mit

$$\bar{F}_{ex}(|k-k'+\xi_\ell|) = \frac{1}{|k-k'+\xi_\ell|^2 + \varkappa^2}$$

Gestrichene und dreifach gestrichene Indizes rühren im folgenden von den Wellenfunktionen nullter Ordnung, ungestrichene und zweifach gestrichene von den zu berechnenden Blochfunktionen her.

Die Summation über reziproke Gittervektoren ξ_ℓ in (5.2) läßt sich auf eine Summation über Schalen $\langle \xi_\ell \rangle$ mit Repräsentanten $\tilde{\xi}_\ell$ zurückführen.

$$\gamma_A^{\nu}(k) = -\frac{8\pi}{\Omega} \sum_{<\tilde{k}_e>} \frac{n_e \cdot n_k}{n_\nu \cdot G} \sum_{\substack{\nu' l' \\ m' k'}} \varphi_{m'}^{\nu'}(k') \sum_{\alpha\alpha'} F_{ex}(|k - \alpha' k' + \alpha^{-1}\tilde{k}_e|)$$

$$* \sum_{ll'} \int_{w \le \Omega} d\tau' \, \varphi^{*\nu' l'}_{m' k'}(\alpha^{-1} w) \, e^{-i(k - \alpha' k' + \alpha^{-1}\tilde{k}_e)w} \, \varphi^{\nu l}_{mk}(w)$$

$$* \int_{w \le \Omega} d\tau \, \varphi^{*\nu' l'}_{m' k'}(\alpha^{-1} w) \, e^{-i(k - \alpha' k' + \alpha^{-1}\tilde{k}_e)w} \, \varphi^{\nu l}_{mk}(w) \qquad (5.3)$$

Dabei sind mit $\alpha(\alpha')$ die $\frac{G}{n_k}$ $\left(\frac{G}{n_{k'}}\right)$ Operationen bezeichnet, die zu $\tilde{k}(\tilde{k}')$ äquivalente Vektoren erzeugen, $n_k(n_{k'})$ ist die Ordnung der kleinen Gruppe von $\tilde{k}(\tilde{k}')$. Die Zahl der verschiedenen Elemente in der Schale $<\tilde{k}_e>$ ist n_l, n_γ die Dimension der Darstellung γ.

Führt man die Variation von J durch, erhält man ein lineares Gleichungssystem für die unbekannten Entwicklungskoeffizienten $A^{\nu}_{s\epsilon\lambda}(k)$ und $b^{\nu}_{j\nu}(k)$. Die von J_A herrührenden Matrixelemente $T^{\nu}_{sg''}(k)$ lassen sich bezüglich der Indexgruppen $s = \{s\epsilon\lambda\}$ oder $\{j\nu\}$, bzw. entsprechend definierten $s'' = \{s''\epsilon''\lambda''\}$ oder $\{j''\nu''\}$ klassifizieren.

$$T^{\nu}_{sg''}(k) = -\frac{8\pi}{\Omega} \sum_{<\tilde{k}_e>} \frac{n_e \cdot n_k}{n_\nu \cdot G} \sum_{\substack{\nu' l' \\ m' k'}} \varphi^{\nu'}_{m'}(k')$$

$$* \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ ll'}} F_{ex}(|k - \alpha' k' + \alpha^{-1}\tilde{k}_e|) * V^{*\nu' l' m' \alpha'}_{\nu l \alpha ; s} (k, k')$$

$$* V^{\nu' l' m' \alpha'}_{\nu l \alpha ; s''} (k, k') \, . \qquad (5.4)$$

Dabei ist

$$V^{\nu'l'm'\alpha'}_{\nu l;j\nu}(k,k') = \sum_{j'\nu'} v^{\nu'm'}_{j'\nu'}(k') \left\{ EE^{\nu'l'\nu'}_{\nu l\nu}(k,k') - EB^{\nu'l'\nu'}_{\nu l\nu}(k,k') \right\} + Q^{\nu'l'm'\alpha'}_{\nu l\alpha;j\nu}(k,k') - R^{\nu'l'm'\alpha'}_{\nu l\alpha;j\nu}(k,k') \qquad (5.5)$$

und

$$V^{\nu'l'm'\alpha'}_{\nu l\alpha;se\lambda} = \sum_{j'\nu'} v^{\nu'm'}_{j'\nu'}(k') \cdot ER^{\nu'l'\nu'}_{\nu l;se\lambda}(k,k') + N^{\nu'l'm'\alpha'}_{\nu l\alpha;se\lambda}(k,k') . \qquad (5.6)$$

(Die Bezeichnung läßt die Herkunft aus den Anteilen der MMAPW-Funktionen erkennen, E steht für ebene Wellen, B für Besselfunktionen und R für den Radialanteil.)

Die in (5.5) und (5.6) auftretenden Terme sind gegeben durch

$$EE^{\nu'l'\nu'}_{\nu l\nu}(k,k') = \Omega \sum_{R_{k'}R_k} D^{*\nu'}_{l'\nu'}(R_{k'}) D^{\nu}_{l\nu}(R_k) \cdot \delta_{R_k \tilde{k}_j - \alpha' R_{k'} \tilde{k}_{j'}, \alpha^{-1} k_e} \qquad (5.7)$$

$$EB^{\nu'l'\nu'}_{\nu l\nu}(k,k') = 4\pi \sum_{R_{k'}} D^{*\nu'}_{l'\nu'}(R_{k'}) \sum_{\lambda=0}^{L} (2\lambda+1) \cdot z^{\nu\nu}_{e\lambda j}(k) Z^{\nu l}_{e\lambda}(k + \alpha' R_{k'} \tilde{k}_{j'} + \alpha^{-1} \tilde{k}_e) \cdot \int_0^{r_0} r^2 dr \; j_e(|k + \alpha' R_{k'} \tilde{k}_{j'} + \alpha^{-1} k_e| r) \; j_e(|k + \tilde{k}_j| r) \qquad (5.8)$$

$$ER^{\nu'l'\nu'}_{\nu l}(k,k') = 4\pi \sum_{R_{k'}} D^{*\nu'}_{l'\nu'}(R_{k'}) Z^{\nu l}_{e\lambda}(k + \alpha' R_{k'} \tilde{k}_{j'} + \alpha^{-1} k_e) \qquad (5.9)$$

$$* \int_0^{r_0} r^2 dr \; j_\ell(|k + \alpha' R_b| \tilde{k}_j' + \alpha^{-1} \tilde{k}_c|r) \; R_{s\ell}(r)$$

$$Q^{\nu' l' m' \alpha'}_{\nu l \alpha ; j\nu}(k, k') = \sum_{\ell' \lambda'} \sum_{R_k} D^{\nu}_{l\nu}(R_k) \, Z^{\nu' l'}_{\ell' \lambda'}(\alpha^{-1}[\alpha' k' + R_b \tilde{k}_j - \alpha^{-1} \tilde{k}_c])$$

$$* \int r^2 dr \; P^{\nu' m'}_{\ell' \lambda'}(k', r) \; j_\ell(|\alpha' k' + R_k \tilde{k}_j - \alpha^{-1} \tilde{k}_c| r) \tag{5.10}$$

$$N^{\nu' l' m' \alpha'}_{\nu l \alpha ; s\ell\lambda}(k, k') = \sum_{\ell' \lambda'} i^{\ell' - \ell} (2\ell + 1)$$

$$* \sum_{\ell'' = |\ell - \ell'|}^{\ell + \ell'} i^{\ell''} \, Z Z^{\nu' l' \lambda' \alpha' \ell'}_{\nu l \lambda \; \ell ; \ell''} (k - \alpha' k' + \alpha^{-1} \tilde{k}_\ell)$$

$$* \int_0^{r_0} r^2 dr \; P^{\nu' m'}_{\ell' \lambda'}(k', r) \; j_{\ell''}(|k - \alpha' k' + \alpha^{-1} \tilde{k}_j| r) \tag{5.11}$$

$$* R_{s\ell}(r)$$

und

$$R^{\nu' l' m' \alpha'}_{\nu l \alpha ; j\nu}(k, k') = \sum_{\ell' \lambda'} i^{\ell'} \sum_{\ell \lambda} (2\ell + 1) \, i^{\ell' - \ell} \, Z^{\nu\nu}_{\ell \lambda j}(k)$$

$$* \sum_{\ell'' = |\ell - \ell'|}^{\ell + \ell'} i^{\ell''} \, Z Z^{\nu' l' \lambda' \alpha' \ell'}_{\nu l \lambda \; \ell ; \ell''} (k - \alpha' k' + \alpha^{-1} \tilde{k}_\ell)$$

$$* \int_0^{r_0} r^2 dr \; P^{\nu' m'}_{\ell' \lambda'}(k', r) \; j_{\ell''}(|k - \alpha' k' + \alpha^{-1} \tilde{k}_\ell| r) \; j_\ell(|k + \tilde{k}_j| r) \; . \tag{5.12}$$

Dabei sind die $Z Z^{\nu' l' \lambda' \alpha' \ell'}_{\nu l \lambda \; \ell ; \ell''}$ Kombinationen von Kugelflächenfunktionen, die definiert sind über

$$\sum_{\ell''} Z Z^{\nu' l' \lambda' \alpha' \ell'}_{\nu l \alpha \; \ell ; \ell''}(x) = Z^{* \nu' l'}_{\ell' \lambda'}(\alpha^{-1} x) \; Z^{\nu l}_{\ell \lambda}(x) \tag{5.13}$$

Bei der numerischen Behandlung der Matrixelemente zeigt sich, daß die Fourierdarstellung eine befriedigende Konvergenz zeigt, mit Ausnahme des Matrixelements $T^{\nu}_{s\ell\lambda ; s'' \ell'' \lambda''}$, das die Produkte $N^{* \nu}_{s\ell\lambda} \, N^{\nu}_{s'' \ell'' \lambda''}$ (definiert in (5.11)) enthält. In diesem Term treten Produkte von Radialfunktionen auf, die von Wellenfunktionen in nullter Näherung herrühren, mit den entsprechenden Anteilen der zu

berechnenden Wellenfunktion. Diese Terme enthalten daher starke Oszillationen im Bereich $0 \leq r \leq r_o$, so daß eine Fourierentwicklung kein gutes Konvergenzverhalten zeigen wird. Es liegt nahe, diese Anteile im Ortsraum zu berechnen.

Ausgehend von (5.1) kann man auf Grund der Blocheigenschaft der Funktionen $\varphi_{k\kappa}(\kappa)$ die Integration über den gesamten Raum auf eine Elementarzelle zurückführen und erhält

$$\gamma_A = -2 \sum_{\substack{\nu'l' \\ m'k'}} g^{\nu'}_{m'}(k') \sum_{R_q} e^{i(k-k')R_q} \cdot \int_{WSZ} \int_{WSZ} d\tau\, d\tau'\, \varphi^{*\nu l}_{k}(\kappa)\, \varphi^{*\nu' l'}_{k'}(\kappa')\, F_{ex}(|\kappa-\kappa'-R_q|) \cdot \varphi^{\nu' l'}_{k'}(\kappa')\, \varphi^{\nu l}_{k}(\kappa) \quad . \tag{5.14}$$

Dabei sind R_q die Gittervektoren im Ortsraum und

$$F_{ex}(|\kappa-\kappa'-R_q|) = \frac{e^{-\kappa|\kappa-\kappa'-R_q|}}{|\kappa-\kappa'-R_q|} \quad .$$

Durch Einsetzen der (5.11) entsprechenden Anteile der Wellenfunktionen findet man durch eine Reihenentwicklung der effektiven Wechselwirkung[9)10)] nach Produkten von sphärischen Besselfunktionen und sphärischen Hankelfunktionen 1. Art die Darstellung dieser Matrixelemente als Summe über Gittervektoren

$$\tilde{T}_{s\ell\lambda,s''\ell''\lambda''}(k) = \sum_{<R_q>} K^{\nu}_{s\ell\lambda,s''\ell''\lambda''}(k,R_q) \tag{5.15}$$

mit

$$K^{\nu}_{s\ell\lambda,s''\ell''\lambda''}(R_q=0,0,0) = 2\kappa \sum_{\substack{\nu'l' \\ k'm'}} g^{\nu'}_{m'}(k') \cdot \frac{1}{\kappa_\nu}$$

$$* (2\ell+1)(2\ell''+1)\, i^{\ell-\ell''} \sum_{\substack{s'\ell'\lambda' \\ s''\ell''\lambda''}} i^{\ell'''-\ell'} (2\ell'+1)(2\ell'''+1)$$

$$* A^{*\,\nu'm'}_{s'\ell'\lambda'}(k') \; A^{\nu'm'}_{s''\ell'''\lambda'''}(k') \sum_{m} (2m+1) \int_{r'=0}^{r_0} r'^2 dr' \Big[h_m(ikr') \Big]$$

$$* R_{s'\ell'}(r') \; R_{s\ell}(r') \int_{r=0}^{r'} j_m(ikr) \; R_{s''\ell'''}(r) \; R_{s''\ell''}(r)\, r^2 dr$$

$$+ j_m(ikr') \; R_{s'\ell'}(r') \; R_{s\ell}(r') \int_{r=r'}^{r_0} h_m(ikr) \; R_{s'''\ell'''}(r) R_{s''\ell''}(r)\, r^2 dr \Big]$$

$$* \sum_{\substack{\alpha'\ell\ell' \\ p}} (-1)^p \int d\omega' \, Y_{m,p}(\vartheta') \, ZZ^{\ell'\ell'\lambda'\alpha'}_{\ell\lambda;p}(\vartheta')$$

$$* \int d\omega \; Y_{m,-p}(\vartheta) \, ZZ^{\ell'''\ell'\lambda'''\alpha'}_{\ell''\ell\lambda'';p}(\vartheta) \qquad (5.16)$$

und

$$K^{\nu}_{s\ell\lambda,s''\ell''\lambda''}(k_q \neq 0,0,0) = \infty \sum_{\substack{\nu'\ell' \\ k'm'}} q^{\nu'}_{m'}(k') \, \frac{n_q \cdot n_k}{G_1 \cdot n_k} (2\ell+1)(2\ell''+1)\, i^{\ell-\ell''}$$

$$\sum_{\substack{\ell'\lambda's' \\ \ell'''\lambda'''s'''}} i^{\ell'''-\ell'} A^{\nu'm'}_{s'\ell'\lambda'}(k') \; A^{\nu'm'}_{s'''\ell'''\lambda'''}(k') \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \ell\ell'}} e^{i(k-\alpha' k')\alpha^{-1} r_q} \sum_{p} \sum_{p'_{m'}} \sum_{p''_{m''}} (2p+1)$$

$$* (2p'+1)(2p''+1)\, i^{p'-p-p''} h_p(ikR_q) \int_{-1}^{1} P_p^{m''-m'}(x) \; P_{p'}^{m'}(x) \; P_{p''}^{m''}(x)\, dx$$

$$* \int d\omega' \, Y_{p'',-m''}(\vartheta') \; ZZ^{\ell'\ell'\lambda'\alpha'}_{\ell\lambda;p''}(\vartheta') \int d\omega \, Y_{p',-m}(\vartheta) \, ZZ^{\ell'''\lambda'''\ell'\alpha'}_{\ell''\lambda'';p'}(\vartheta)$$

$$* \int_{r'=0}^{r_0} r'^2 dr' j_{p''}(ikr') \; R_{s'\ell'}(r') \; R_{s\ell}(r') \int r^2 dr \; j_{p'}(ikr) \; R_{s'''\ell'''}(r) \; R_{s''\ell''}(r) \qquad (5.17)$$

dabei gibt n_q die Zahl der Gittervektoren in der Schale an, deren Repräsentant $\tilde{k}_q$ ist, $P_\ell^m(x)$ sind Legendrefunktionen, $h_m(z)$ sphärische Hankelfunktionen 1. Art.

Umfangreiche Konvergenztests ergaben, daß diese Darstellung der Matrixelemente für die numerische Behandlung günstig ist. Dabei stellte sich weiterhin heraus, daß eine Reihe von Vereinfachungen vorgenommen werden kann, die im übernächsten Abschnitt angegeben werden.

Die Berücksichtigung der vom abgeschirmten Austausch

herrührenden Submatrizen $T^{\nu}_{11''}(k)$, $T^{\nu}_{1\,s''\ell''\lambda''}(k)$ und $\tilde{T}_{s\ell\lambda,s''\ell''\lambda''}(k)$ im Rahmen des MMAPW-Formalismus führt zu einem Eigenwertproblem, das zu dem in (3.5) angegebenen völlig analog ist.

5.2 Berechnung von Einteilchenzuständen in ferromagnetischen Metallen

Bisher ist die Spinabhängigkeit der Wellenfunktionen $\varphi_{nk}(\tau)$ nur formal mitgeführt worden über $\tau = (\vec{x},\alpha)$, wobei α die Spinkoordinate ist.

Bei der Auswertung der Greenfunktion $G_{\alpha\beta}(x,x',t = 0^{\vec{}}) = \delta_{\alpha\beta} G(x,x', t = 0^{-})$ in Abschnitt (2) muß die Orthogonalität der Spinfunktionen beachtet werden, was zur Folge hat, daß sich die Summe über die besetzten Zustände in (2.10) nur über parallele Spins erstreckt. Es ist bekannt, daß in ferromagnetischen Metallen die Zahl der besetzten Zustände für Elektronen einer Spineinstellung (↑) größer ist, als die der entgegengesetzten Spineinstellung (↓). Für Nickel findet man einen Überschuß der "spin-up"-Elektronen von etwa .56 pro Atom. Die Spinaufspaltung der Energiezustände in der Nähe der Fermikante ist aus experimentellen und aus theoretischen Untersuchungen bekannt[33]; sie beträgt etwa .025 Ry und ist damit klein im Vergleich zur Breite der besetzten Valenzbänder von etwa .6 Ry. Daher kann angenommen werden, daß sich auch die Eigenlösungen $\varphi_{nk}(\tau)$ im ferromagnetischen Fall relativ wenig unterscheiden von denen des paramagnetischen Falls, die damit eine brauchbare nullte Näherung zur Beschreibung der spinabhängigen Lösungen darstellen.

Zur Linearisierung des Austauschterms werden daher paramagnetische Lösungen benutzt. Um der unterschiedlichen Besetzung der Bandgruppen für die beiden Spineinstellungen Rechnung zu tragen, wird eine $\vec{k}$-unabhängige Verschiebung der Bänder des paramagnetischen Falls vorgenommen, die zu zwei Bandgruppen führt. Im ferromagnetischen Fall zerfällt (2.10) in zwei Gleichungen und das beschriebene Vorgehen legt fest, wie die Integration über die besetzten Zustände für spin-up und spin-down durchzuführen ist. In (5.2) wurde die $\vec{k}'$-Integration durch eine gewichtete Summation mit Gewichten $q_{\mu}^{\vec{k}'}(\vec{k}')$ ersetzt. Geht man in gleicher Weise im ferromagnetischen Fall vor, muß man diese Gewichte durch $(1 \pm \sigma_{\mu}^{\vec{k}'}(\vec{k}'))\, q_{\mu}^{\vec{k}'}(\vec{k}')$ für die beiden Spineinstellungen ersetzen. Der ganze Satz der Größen $\sigma_{\mu}^{\vec{k}'}(\vec{k}')$ ist dabei durch eine Zahl, den Betrag der starren Verschiebung der Bänder gegeneinander, festgelegt. Wie einfach man bei der numerischen Behandlung vorgehen kann, wird in (5.3) erläutert. Der Betrag der Verschiebung wird so angepaßt, daß sich für einen Punkt des $\vec{k}$-Raums die beobachtete d-Band -Aufspaltung ergibt.

5.3 Die numerische Behandlung der Matrixelemente

Bevor die Berechnung der Matrixelemente der abgeschirmten Austauschwechselwirkung für eine größere Zahl von $\vec{k}$-Punkten erfolgte, wurden für ausgewählte Punkte umfangreiche Testrechnungen durchgeführt, die Aufschluß geben sollten

a) welche Anzahl von Punkten $\vec{k}'$ mit Wellenfunktionen nullter Ordnung $\varphi_{\mu' k'}^{\vec{k}'}(\vec{k}')$ zur Linearisierung des Austauschterms herangezogen werden muß,

b) wie die Festlegung der Gewichte $q_{\mu'}^{\nu'}(k')$ und $\sigma_{\mu'}^{\nu'}(k')$ zu erfolgen hat,

c) wie gut die Konvergenz bezüglich der Schalen $\langle \xi_\ell \rangle$ bei den in der Fourierdarstellung behandelten Anteilen und die Konvergenz bezüglich $\langle \eta_q \rangle$ bei den in der Ortsdarstellung berechneten Matrixelementen ist.

Als Maßstab wird bei diesen Untersuchungen nicht der Fehler in den Matrixelementen dienen, sondern es wurde ermittelt, wie sich die Energieeigenwerte beim MMAPW-Verfahren ändern, wenn man die vom nichtlokalen Potential herrührenden Submatrizen $T^{\nu}_{s s''}(k)$ berücksichtigt. Zugrunde gelegt wurde der Wunsch, daß die Fehler der numerisch bestimmten Eigenwerte gegenüber den exakten Lösungen der Einteilchengleichung (2.10) einige 10^{-3} Ry nicht überschreiten sollten. Der Betrag der Matrixelemente $T^{\nu}_{s s''}(k)$ nimmt mit wachsender Abschirmkonstante ab. Die folgenden Angaben gelten - wenn nicht anders erwähnt - für $\varkappa \geq 6$. In Abschnitt 6.2.1 wird sich ergeben, daß im Fall von Nickel kleinere Werte der Abschirmkonstante nicht von Interesse sind.

Zur Berechnung der in der Fourierdarstellung behandelten Matrixelemente erwies es sich als ausreichend, die Wellenfunktionen $\varphi_{\mu' k'}^{\nu'}(r)$ aller besetzten Bänder in sechs Punkten k' zu berücksichtigen, für $\varkappa \geq 10$ gilt das auch für die im Ortsraum bestimmten Anteile; bei kleineren Werten der Abschirmkonstante mußte von etwa 52 Punkte k' ausgegangen werden. Zu den in der Fourierdarstellung berechneten Anteilen tragen die Rumpffunktionen sehr kleine Terme bei. Die Korrekturen in den Eigenwerten lagen für $\varkappa \geq 10$ unter $1 \cdot 10^{-3}$ Ry. Die Vernachlässigung dieser Terme führt zu einer wesentlichen Verringerung des Rechenzeitbedarfs.

Für Bänder, die in ihrem gesamten Verlauf unterhalb der Fermienergie liegen, wurden die Gewichte $g^{\gamma'}_{m'}(k')$ wie bei der Berechnung des Potentials durch darstellungsunabhängige Größen $g(k')$ ersetzt. Kritischer erschien die Wahl für diejenigen Bänder, die die Fermioberfläche schneiden. Ausgehend von $g(k')$ wurden Ausgangswerte $g^{\gamma'}_{m'}(k')^{\circ}$ dadurch erzeugt, daß eine geschätzte Besetzungszahl für die Bänder (γ', m') berücksichtigt wurde. Um die von den Schätzwerten herrührenden Unsicherheiten zu überprüfen, wurden die Besetzungszahlen der d-artigen Bänder über weite Bereiche variiert, wobei die Gesamtzahl von 14 am Austausch beteiligten Elektronen fest blieb. Günstigerweise führten selbst extreme Umbesetzungen zu Änderungen in den Energieeigenwerten von nur einigen 10^{-3} Ry.

Ähnlich unproblematisch erwies sich die Bestimmung der $\sigma^{\gamma'}_{m'}(k')$. Ausgehend von einem Satz von Größen, der eine k'-unabhängige Verschiebung der Bänder möglichst gut wiedergab, wurden schrittweise Änderungen an diesen Größen vorgenommen, zuerst durch Weglassen der k'-Abhängigkeit und schließlich wurde für alle in der Nähe der Fermikante liegenden Bänder der gleiche Wert σ benutzt. Dabei ergab sich, daß - im Fall spin-up - nur die Anzahl der zusätzlich in die d-artigen Bänder eingebrachten Elektronen für die Spinaufspaltung maßgebend ist. Von geringem Einfluß ist dagegen, welche d-Bänder (m', γ') weiter aufgefüllt werden. Um mit Experimenten verträgliche Aufspaltungen zu erhalten, mußten - abhängig von $\varkappa$ und dem zugrunde gelegten Experiment - .3 - .6 Elektronen/Atom zusätzlich in die Bänder des paramagnetischen Falls gebracht werden. Entsprechendes gilt für die spin-down-Bänder nullter Näherung.

Für die Summation über Schalen reziproker Gittervektoren in (5.3) erwies sich die Mitnahme von 12 kubischen Schalen als ausreichend. Die in der Ortsdarstellung berechneten Matrixelemente zeigten ein ausgezeichnetes Konvergenzverhalten. Alle Terme mit $\vec{R}_g \neq (0,0,0)$ waren vernachlässigbar klein.

Trotz der angeführten Vereinfachungen ergibt sich ein Rechenzeitbedarf, der etwa 30 mal so groß ist im Vergleich zu Rechnungen mit dem MMAPW-Verfahren mit lokalem, winkelabhängigen Potential. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen entsprechen etwa 90 Computerstunden am Telefunkenrechner TR 440. Sie wurden mit Fortranprogrammen an der IBM 360/91 des Instituts für Plasmaphysik, Garching, und an den Telefunkenrechnern TR 4 und TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums München durchgeführt.

6. Ergebnisse der Rechnungen mit nichtlokalem Potential

6.1 Diskussion der zum Vergleich herangezogenen Experimente und Rechnungen

Von der großen Zahl der Experimente, die in den letzten Jahren an paramagnetischem und an ferromagnetischem Nickel durchgeführt wurden, kann nur ein Teil zum Vergleich mit den hier durchgeführten Rechnungen herangezogen werden. Da auf Grund des hohen numerischen Aufwandes Energieeigenwerte und Wellenfunktionen nur in einer kleinen Zahl von $\vec{k}$-Punkten angegeben werden können, müssen Messungen, die die Kenntnis der $E(\vec{k})$-Abhängigkeit im gesamten $\vec{k}$-Raum zum Vergleich erfordern, ausgenommen werden. Erst die Anwendung eines Interpolationsverfahrens auf die vorliegenden Energiewerte wird einen Vergleich mit de Haas-van Alphen-Messungen, Messungen der Sättigungsmagnetisierung und optischer Übergänge zur Fermienergie möglich machen.

Vergleichbar sind die Austauschaufspaltung, die aus der Temperaturabhängigkeit von Photoemissionsmessungen[34)35)] und aus optischen Messungen[36)37)] gut bekannt ist, Angaben über die Breite der besetzten d-Bänder sind ebenfalls aus Ultraviolett-Photoemissionsmessungen[38)39)40)41)] und mit Hilfe der Ionenneutralisationsspektroskopie[42)] zu erhalten. Optische Messungen mit polarisiertem Licht im sichtbaren Bereich zum Teil unter Erniedrigung der Symmetrie[36)37)] erlauben die Zuordnung einiger gemessener Strukturen zu Übergängen an ausgezeichneten $\vec{k}$-Punkten. Schließlich liegen Messungen der Übergänge zur Fermikante im Röntgenbereich[43)44)45)46)] und mit modulierter thermischer Strahlung[47)] vor.

Zum Vergleich werden Ergebnisse theoretischer Untersuchungen neuerer "ab initio"-Rechnungen, die nur eine

kleine Zahl freier Parameter benötigen, herangezogen.

Insbesondere soll verglichen werden - im paramagnetischen Fall - mit Rechnungen von Hanus[22] (APW), Mattheiss[48] (APW), Wakoh und Yamashita[49] (KKR), - im ferromagnetischen Fall - mit Rechnungen von Wakoh[1] (KKR) und Connolly[2] (APW). Alle diese Autoren benutzten muffin-tin-Potentiale, Wakoh und Yamashita ein l-abhängiges muffin-tin-Potential.

Die angegebenen Rechnungen für ferromagnetisches Nickel wurden bis zur Selbstkonsistenz getrieben. Wakoh berücksichtigt den Austausch lokal durch den vollen Slaterterm (S_{ex}), Connolly rechnete sowohl für S_{ex} als auch für $\frac{2}{3} S_{ex}$. Unverständlicherweise erhält Connolly mit $\frac{2}{3} S_{ex}$ eine ähnliche Bandstruktur wie Wakoh mit S_{ex}, während bei ihm S_{ex} unrealistische $E(\vec{k})$-Abhängigkeiten liefert.

Keine der bekannten Rechnungen kann die experimentellen Daten mit einer geringen Abweichung reproduzieren, einige messbare Größen werden stets mit Fehlern von 30 o/o - 100 o/o wiedergegeben.

6.2 Ergebnisse für den paramagnetischen Fall

6.2.1 Die Festlegung der Abschirmkonstanten

Versuchsweise wurden bei den ersten Rechnungen Werte für die Abschirmkonstante benutzt, die sich aus dem näherungsweise gültigen Zusammenhang mit der Zustandsdichte (2.6) ergaben, d.h. $\varkappa = 3$ bis $\varkappa = 5$.

In diesen Fällen konnte die Bandstruktur von Nickel auch nicht in grober Weise richtig wiedergegeben werden. Es zeigte sich, daß die d-Bänder tiefer liegen als das s-p-Band. Das steht im Widerspruch zu dem durch viele Experimente gesicherten Ergebnis, nach dem die d-Bänder in dem - durch Hybridisation aufspaltenden - s-p-Band liegen müssen.

Für ausgewählte Punkte des $\vec{k}$-Raums wurde daher die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von $\varkappa$ über einen weiten Bereich untersucht.

Aus Abb. (3) entnimmt man, daß die Energien des s-artigen Zustands E_{Γ_1} und des p-artigen Zustands $E_{X_4'}$ relativ schwach, dagegen die d-artigen Zustände $E_{\Gamma_{12}}$ und $E_{\Gamma_{25}'}$ von der Abschirmkonstanten stark abhängen. Ebenfalls relativ schwach hängt die Energie des hohen, unbesetzten Zustands E_{X_3} von der Abschirmkonstante ab.

Abb. (4) zeigt die Abhängigkeit charakteristischer Energiedifferenzen von $\varkappa$. Während die s-p-Breite $E_{X_4'} - E_{\Gamma_1}$ von $\varkappa$ nahezu unabhängig ist, ergibt sich eine starke Änderung des d-s-Abstandes $E_{\Gamma_{25}'} - E_{\Gamma_1}$ | $E_{\Gamma_{12}} - E_{\Gamma_1}$ und der d-Breite $E_{X_5} - E_{X_1}$ (für kleine Werte von $\varkappa$ liegt $E_{X_2'}$ unter E_{X_1}, dann ist die d-Breite gegeben durch $E_{X_5} - E_{X_2'}$).

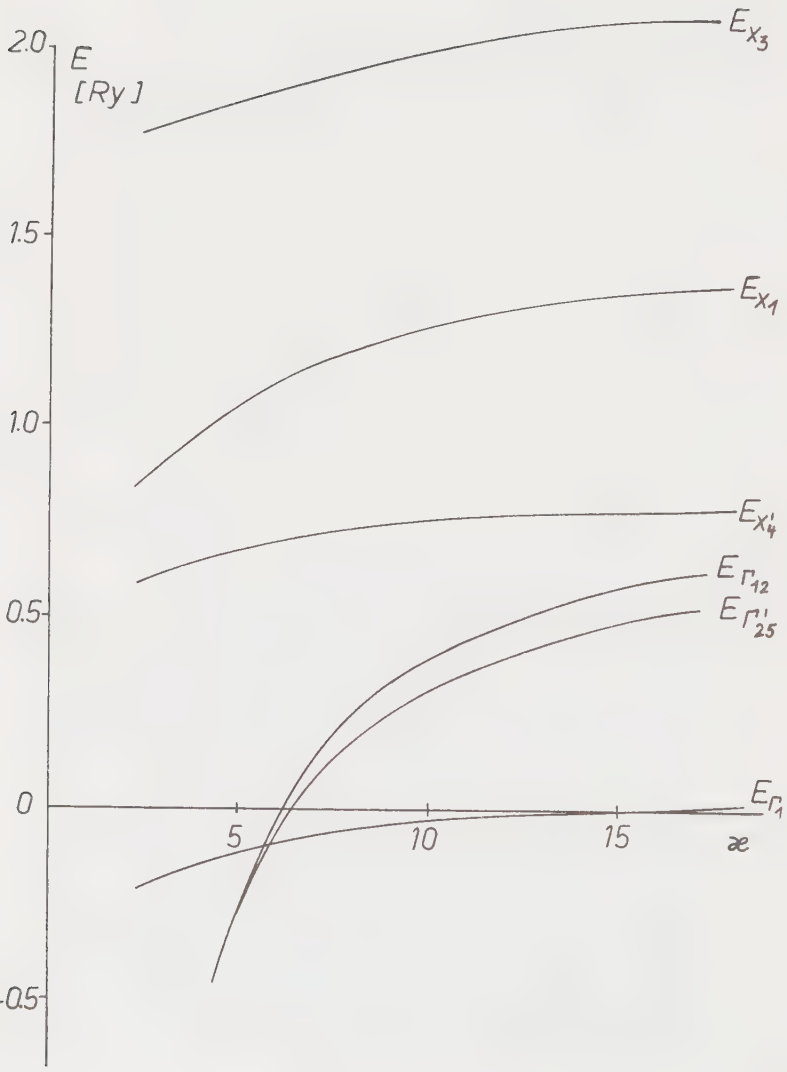


Abb. 3: Die Abhängigkeit einiger Energieeigenwerte von der Abschirmkonstanten.

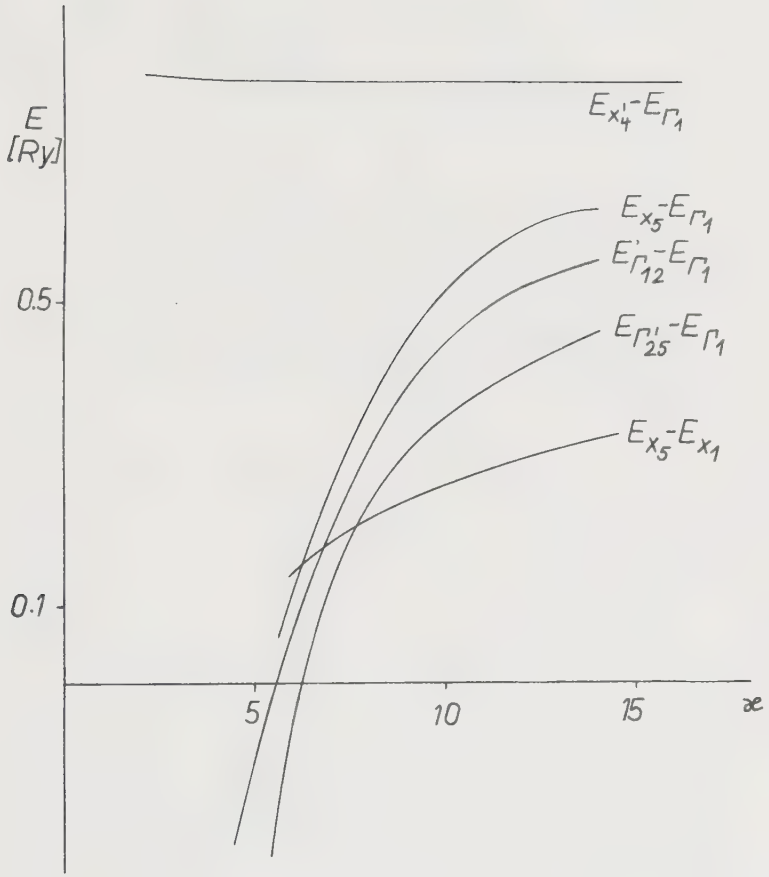


Abb. 4: Die Abhängigkeit charakteristischer Energiedifferenzen von der Abschirmkonstanten.

Da die d-Band-Breite neuerdings experimentell gut bekannt ist (Eastman: .27 Ry[41], .24 ± 0.3 Ry[50]), wurden Werte für $\varkappa$ von 8.3 bis 12.3 in Schritten von eins zur Berechnung der gesamten Bandstruktur ausgewählt; $\varkappa$ = 10.3 reproduziert etwa den experimentell gefundenen Wert(x).

In Abb.(5) ist der Zusammenhang zwischen $E(\hat{k})$ und $\frac{1}{\varkappa^2}$ für große Werte von $\varkappa$ dargestellt. Der Nullpunkt des Koordinatensystems entspricht dabei den Hartree-Werten. Man sieht, daß der Zusammenhang sowohl für s, p, als auch d-artige Zustände nahezu linear ist und eine Interpolation innerhalb der $\varkappa$ -Abhängigkeit keine Schwierigkeit bereitet.

(x) In Abschnitt 6.3.3 wird gezeigt, daß diese Größe durch die Spinaufspaltung nur unwesentlich beeinflußt wird.

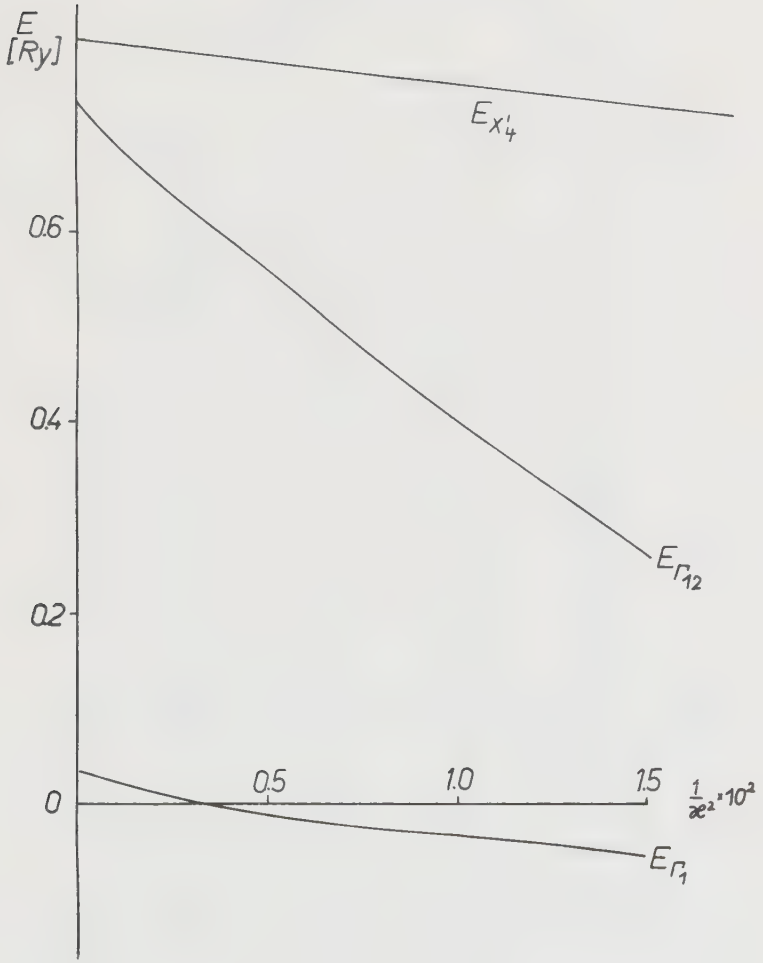


Abb. 5: Die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von Zuständen verschiedener Symmetrie von $\frac{1}{\varkappa^2}$ im Bereich starker Abschirmung.

6.2.2 Zusammenstellung der Energieeigenwerte

In den Tabellen 4 - 10 sind die Energieeigenwerte für die hochsymmetrischen Richtungen $<1,0,0>$, $<1,1,0>$ und $<1,1,1>$ zusammengestellt. Die tiefsten Werte entsprechen dabei den 3s bzw. 3p Rumpfbändern, Zustände oberhalb etwa .6 Ry liegen über der Fermikante.

Die Abbildungen 6 - 10 geben eine graphische Darstellung der Bandstruktur. Für Abb. 6 α = 10.3 sind dabei auch die hochliegenden, unbesetzten Bänder eingezeichnet. Die Energie dieser Zustände ist nur schwach abhängig von der Abschirmung. Die durch die Hartree-Rechnung erhaltenen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen stellen in diesem Fall schon eine gute Näherung dar. Die Genauigkeit der berechneten Energien dieser Zustände ist geringer als die angegebene Stellenzahl wegen ihrer großen Anteile ebener Wellen. Dargestellt sind alle auftretenden Bänder, deren Energie kleiner als 3 Ry ist. Tabelle 11 gibt einen Vergleich mit anderen Rechnungen; bei schwach verringerter s-p-Breite wurde in der vorliegenden Rechnung ein im allgemeinen geringerer d-s-Abstand gefunden. Einen Vergleich der Übergänge aus hochgelegenen Rumpfzuständen zur Fermikante mit Daten, die aus Röntgenmessungen bekannt sind, gibt Tabelle 12.

Die letzte Zeile enthält dabei den Wert in Hartree-Näherung. Im Vergleich zu den mit dem Hanus-Potential mit MMAPW gefundenen Ergebnisse, findet man wesentlich schmalere Rumpfbänder, das 3s-Band hat eine Breite von .003 Ry (.006 Ry), das 3p-Band von .007 Ry (.02 Ry). In Klammern sind die früheren Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 4

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\Delta_1$ k	x 8.3	x 9.3	x 10.3	x 11.3	x 12.3
	-7.2263	-7.1029	-7.0064	-6.9256	-6.8587
(0,0,0)	-4.5577	-4.4550	-4.3730	-4.3028	-4.2435
	- .0519	- .0419	- .0337	- .0269	- .0212
	.2851	.3610	.4174	.4636	.5006
	2.6152	2.6255	2.6339	2.6410	2.6470
	3.1113	3.1146	3.1173	3.1194	3.1211
	-7.2258	-7.1024	-7.0058	-6.9250	-6.8580
(0,0, $\frac{1}{3}$)	-4.5594	-4.4570	-4.3752	-4.3052	-4.2460
	.0445	.0558	.0648	.0720	.0781
	.2696	.3419	.3957	.4398	.4751
	2.3413	2.3520	2.3604	2.3674	2.3733
	2.6338	2.6551	2.6728	2.6880	2.7011
	-7.2247	-7.1011	-7.0045	-6.9235	-6.8565
(0,0, $\frac{2}{3}$)	-4.5622	-4.4603	-4.3789	-4.3093	-4.2505
	.1438	.1922	.2243	.2481	.2655
	.4220	.4511	.4767	.5000	.5202
	1.6919	1.7154	1.7345	1.7509	1.7649
	2.3409	2.3585	2.3728	2.3850	2.3953
	-7.2234	-7.0999	-7.0031	-6.9222	-6.8551
(0,0,1)	-4.5624	-4.4607	-4.3796	-4.3102	-4.2516
	.1271	.1836	.2242	.2565	.2816
	.7369	.7475	.7565	.7640	.7705
	1.2132	1.2469	1.2743	1.2979	1.3178
	2.3028	2.3227	2.3389	2.3526	2.3641

Tabelle 5

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\Delta_2$	$\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
(0,0,0)	.2851 3.5691	.3609 3.5949	.4173 3.6153	.4635 3.6324	.5005 3.6466
(0,0, $\frac{1}{3}$)	.2967 3.6102	.3733 3.6327	.4303 3.6503	.4771 3.6651	.5146 3.6773
(0,0, $\frac{2}{3}$)	.3202 3.7271	.3985 3.7380	.4567 3.7495	.5047 3.7575	.5430 3.7640
(0,0,1)	.3318 3.8290	.4110 3.8311	.4700 3.8328	.5185 3.8340	.5575 3.8350
$\Delta_{2'}$ (0,0,0)	.2027 2.3285	.2737 2.3303	.3269 2.3317	.3695 2.3328	.4034 2.3336
(0,0, $\frac{1}{3}$)	.1789 2.1391	.2473 2.1573	.2983 2.1718	.3391 2.1838	.3714 2.1936
(0,0, $\frac{2}{3}$)	.1340 1.9892	.1977 2.0185	.2449 2.0422	.2824 2.0621	.3119 2.0786
(0,0,1)	.1162 1.9468	.1778 1.9804	.2233 2.0077	.2593 2.0306	.2877 2.0497

Tabelle 6

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

Δ_5 $\frac{a}{2\pi}$ k	$\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
	-4.5582	-4.4556	-4.3737	-4.3036	-4.2444
$(0,0,\frac{1}{3})$	.2330	.3056	.3602	.4039	.4387
	2.1629	2.1819	2.1975	2.2107	2.2219
	3.2141	3.2223	3.2287	3.2338	3.2379
	-4.5586	-4.4563	-4.3746	-4.3046	-4.2456
$(0,0,\frac{2}{3})$	.2976	.3747	.4328	.4796	.5170
	1.7927	1.8078	1.8204	1.8311	1.8403
	3.7365	3.7400	3.7426	3.7448	3.7465
	-4.5567	-4.4546	-4.3730	-4.3032	-4.2443
(0,0,1)	.3506	.4316	.4929	.5426	.5824
	1.6465	1.6580	1.6676	1.6757	1.6827
	4.2966	4.3088	4.3182	4.3257	4.3317

Tabelle 7

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\,k$ Σ_1	$\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
	-7.2258	-7.1024	-7.0058	-6.9249	-6.8579
(.25,.25,0)	-4.5602	-4.4578	-4.3761	-4.3062	-4.2471
	.0541	.0662	.0755	.0830	.0892
	.2206	.2911	.3441	.3868	.4208
	.2973	.3730	.4296	.4760	.5132
	2.0014	2.0188	2.0330	2.0450	2.0551
	2.6682	2.6766	2.6835	2.6893	2.6942
	3.2481	3.2734	3.2940	3.3113	3.3258
	-7.2246	-7.1011	-7.0044	-6.9235	-6.8564
(.5,.5,0)	-4.5623	-4.4604	-4.3790	-4.3094	-4.2506
	.1684	.2220	.2571	.2819	.2999
	.2243	.2847	.3299	.3672	.3972
	.5313	.5748	.6128	.6465	.6754
	1.5097	1.5299	1.5465	1.5607	1.5727
	2.2953	2.3075	2.3173	2.3254	2.3322
	3.4477	3.4673	3.4832	3.4966	3.5077
	-7.2234	-7.0998	-7.0031	-6.9222	-6.8551
(.75,.75,0)	-4.5596	-4.4575	-4.3761	-4.3064	-4.2475
	.1360	.1978	.2433	.2792	.3075
	.1708	.2308	.2740	.3083	.3351
	1.0715	1.0968	1.1177	1.1356	1.1509
	1.2757	1.3026	1.3247	1.3438	1.3600
	2.1185	2.1402	2.1577	2.1725	2.1849
	2.8749	2.8929	2.9076	2.9200	2.9305

Tabelle 8

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

Σ_2 $\frac{a}{2\pi}$ k	$\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
	.2226	.2950	.3494	.3930	.4277
(.25,.25,0)	2.7809	2.8056	2.8254	2.8419	2.8556
	.2707	.3466	.4037	.4497	.4864
(.5,.5,0)	2.9895	3.0078	3.0225	3.0347	3.0447
	.3231	.4025	.4624	.5109	.5500
(.75,.75,0)	3.3972	3.4089	3.4182	3.4257	3.4319
Σ_3	-4.5584	-4.4558	-4.3739	-4.3038	-4.2446
(.25,.25,0)	.1875	.2559	.3070	.3476	.3799
	1.9024	1.9247	1.9429	1.9582	1.9711
	2.5843	2.5905	2.5955	2.5997	2.6033
	3.3658	3.3706	3.3745	3.3776	3.3802
	3.6868	3.7099	3.7290	3.7452	3.7591
	-4.5598	-4.4576	-4.3760	-4.3062	-4.2472
(.5,.5,0)	.1866	.2516	.2997	.3377	.3676
	1.3602	1.3869	1.4091	1.4282	1.4444
	2.9486	2.9558	2.9616	2.9663	2.9702
	3.9003	3.9119	3.9212	3.9289	3.9353
	4.5972	4.6117	4.6236	4.6337	4.6422
	-4.5601	-4.4584	-4.3772	-4.3077	-4.2490
(.75,.75,0)	.2599	.3278	.3775	.4165	.4469
	.9427	.9664	.9869	1.0050	1.0208
	3.5158	3.5238	3.5302	3.5353	3.5400
	4.4677	4.4837	4.4965	4.5072	4.5161
	5.3079	5.3135	5.3180	5.3219	5.3251

Tabelle 9

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\,k$	Σ_4 $\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
(.25,.25,0)	-4.5575	-4.4549	-4.3729	-4.3027	-4.2435
	.2733	.3478	.4029	.4482	.4843
	2.7449	2.7593	2.7704	2.7797	2.7873
	2.8123	2.8324	2.8494	2.8642	2.8770
	4.3714	4.3879	4.4011	4.4123	4.4217
	5.8543	5.8607	5.8657	5.8700	5.8733
(.5,.5,0)	-4.5568	-4.4543	-4.3725	-4.3025	-4.2433
	.2737	.3472	.4015	.4459	.4813
	2.2090	2.2287	2.2448	2.2587	2.2704
	3.2080	3.2276	3.2436	3.2573	3.2689
	5.2862	5.2950	5.3019	5.3076	5.3122
	5.4730	5.4806	5.4869	5.4922	5.4967
(.75,.75,0)	-4.5548	-4.4526	-4.3710	-4.3012	-4.2422
	.3216	.3981	.4549	.5015	.5387
	1.8057	1.8214	1.8343	1.8454	1.8550
	3.7941	3.8168	3.8350	3.8505	3.8636
	4.9676	4.9723	4.9761	4.9792	4.9819
	6.6887	6.6936	6.6974	6.7005	6.7030

Tabelle 10

Energieeigenwerte von paramagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\Lambda_1$	κ 8.3	κ 9.3	κ 10.3	κ 11.3	κ 12.3
	-7.2256	-7.1021	-7.0055	-6.9246	-6.8576
(.25,.25,.25)	-4.5616	-4.4594	-4.3778	-4.3080	-4.2491
	.0842	.1053	.1185	.1282	.1357
	.2232	.2793	.3243	.3613	.3909
	1.5979	1.6213	1.6405	1.6569	1.6707
	2.3551	2.3595	2.3630	2.3657	2.3680
	2.9069	2.9155	2.9225	2.9284	2.9333
	-7.2243	-7.1008	-7.0041	-6.9232	-6.8562
(.5,.5,.5)	-4.5639	-4.4623	-4.3811	-4.3117	-4.2532
	.1081	.1608	.1988	.2280	.2506
	.5503	.5598	.5676	.5737	.5794
	.9112	.9496	.9814	1.0087	1.0316
	2.2506	2.2527	2.2543	2.2555	2.2565
	2.9991	3.0210	3.0387	3.0535	3.0659
Λ_3	-4.5577	-4.4551	-4.3732	-4.3031	-4.2439
(.25,.25,.25)	.2247	.2964	.3502	.3935	.4279
	.2866	.3629	.4196	.4661	.5031
	2.3902	2.4105	2.4266	2.4403	2.4519
	2.8175	2.8348	2.8486	2.8600	2.8696
	-4.5559	-4.4535	-4.3717	-4.3017	-4.2425
(.5,.5,.5)	.2210	.2917	.3442	.3866	.4203
	.3285	.4079	.4676	.5162	.5552
	2.3340	2.3478	2.3593	2.3692	2.3776
	2.5582	2.5837	2.6040	2.6212	2.6355

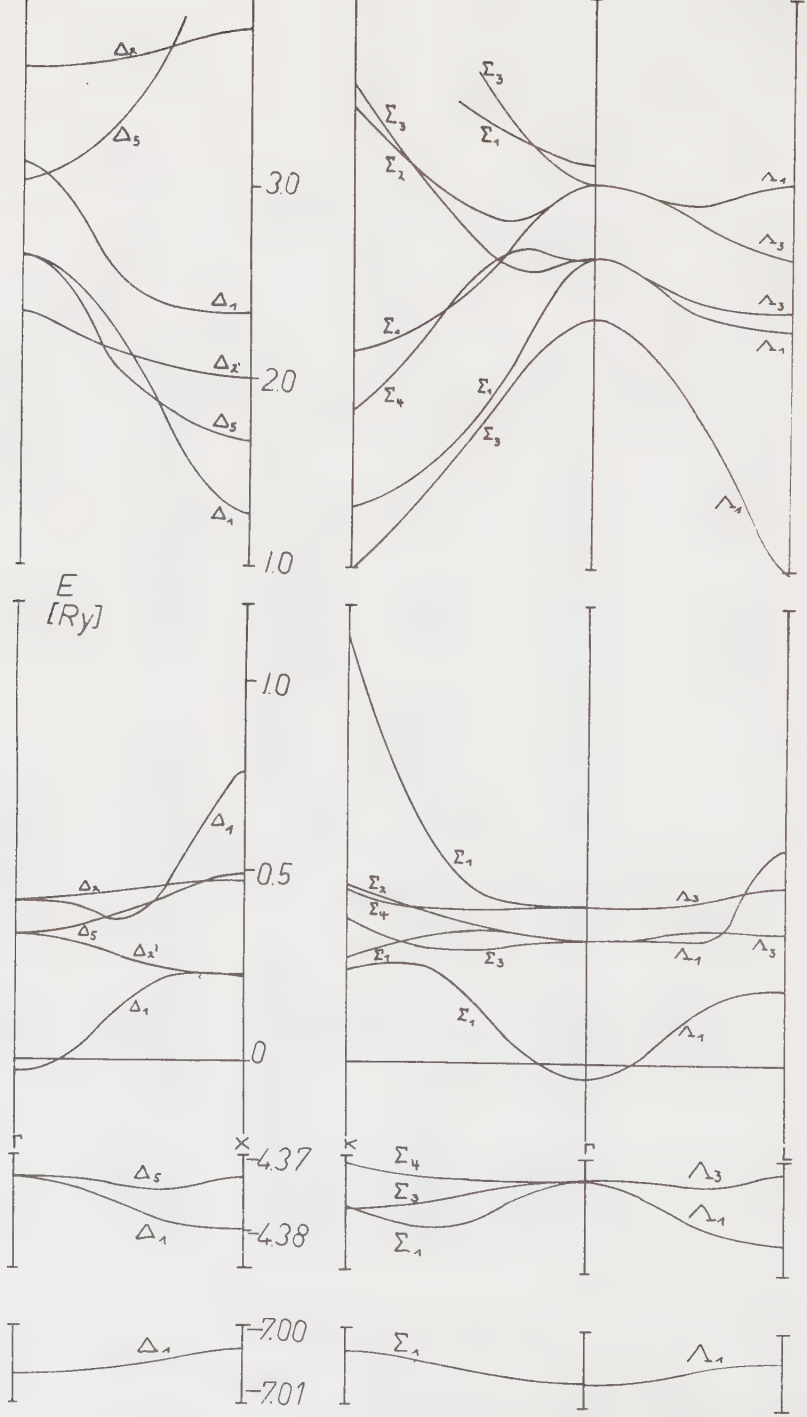


Abb. 6: Die Bandstruktur von paramagnetischem Nickel unter Einschluß aller bis 3 Ry auftretender Zustände

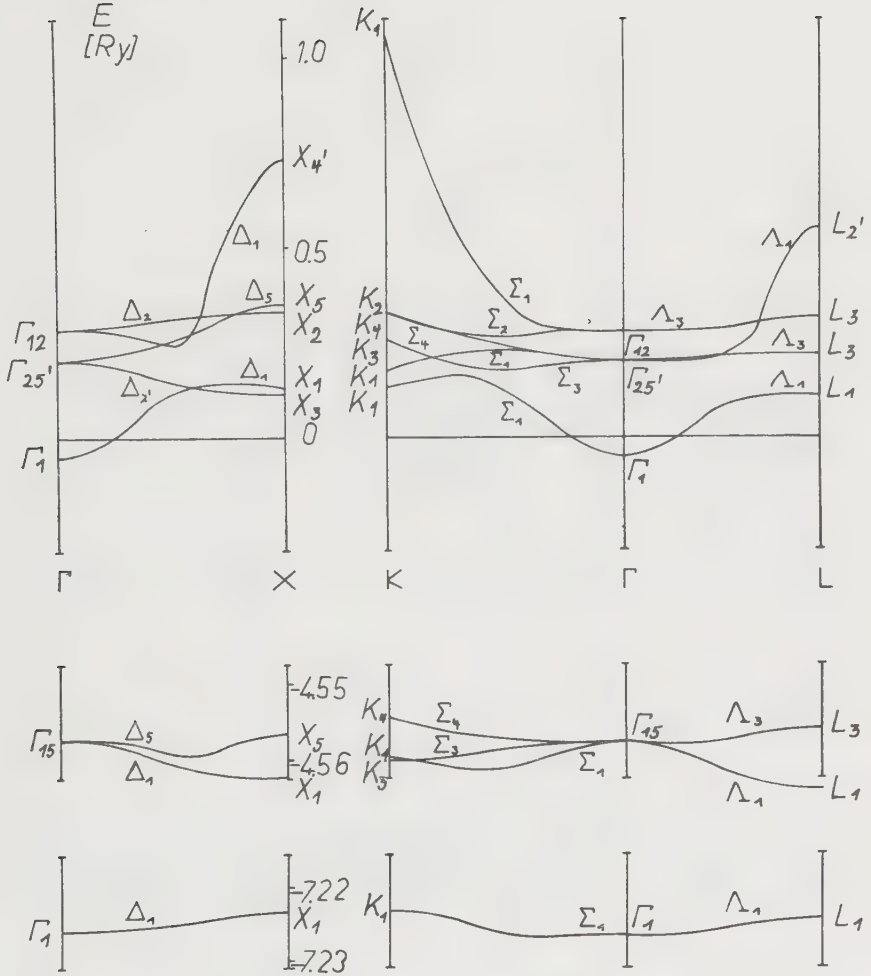


Abb. 7: Die Bandstruktur von paramagnetischem Nickel

$\varkappa$ = 8.3

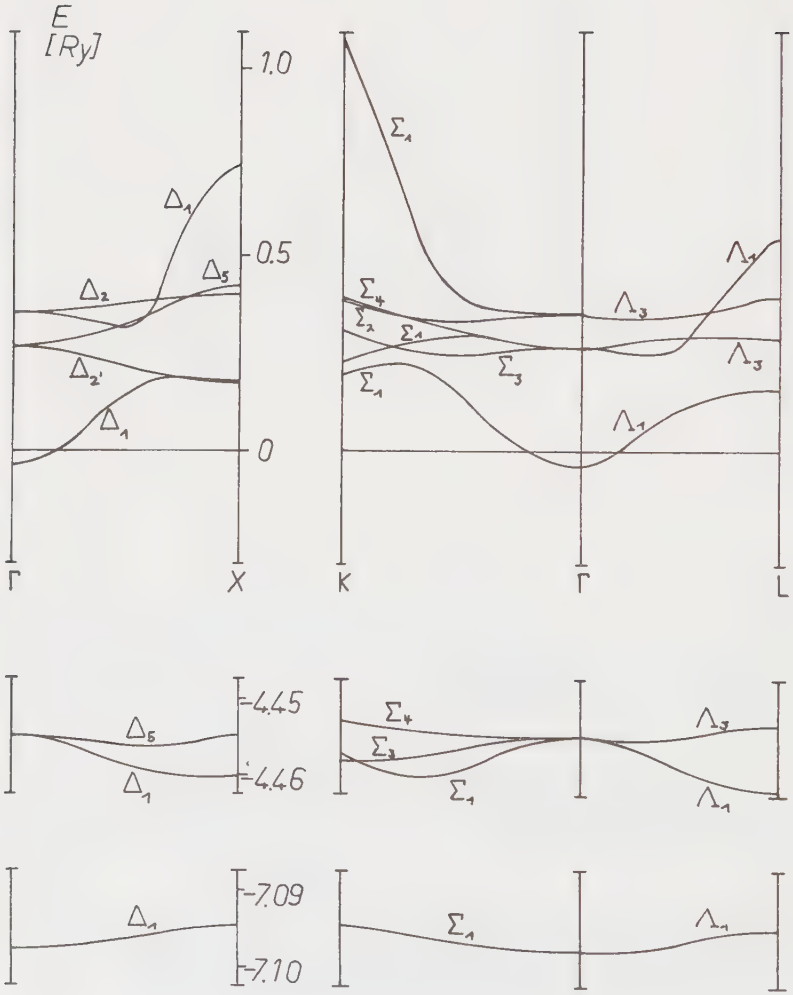


Abb. 8: Die Bandstruktur von paramagnetischem Nickel
$\varkappa$ = 9.3

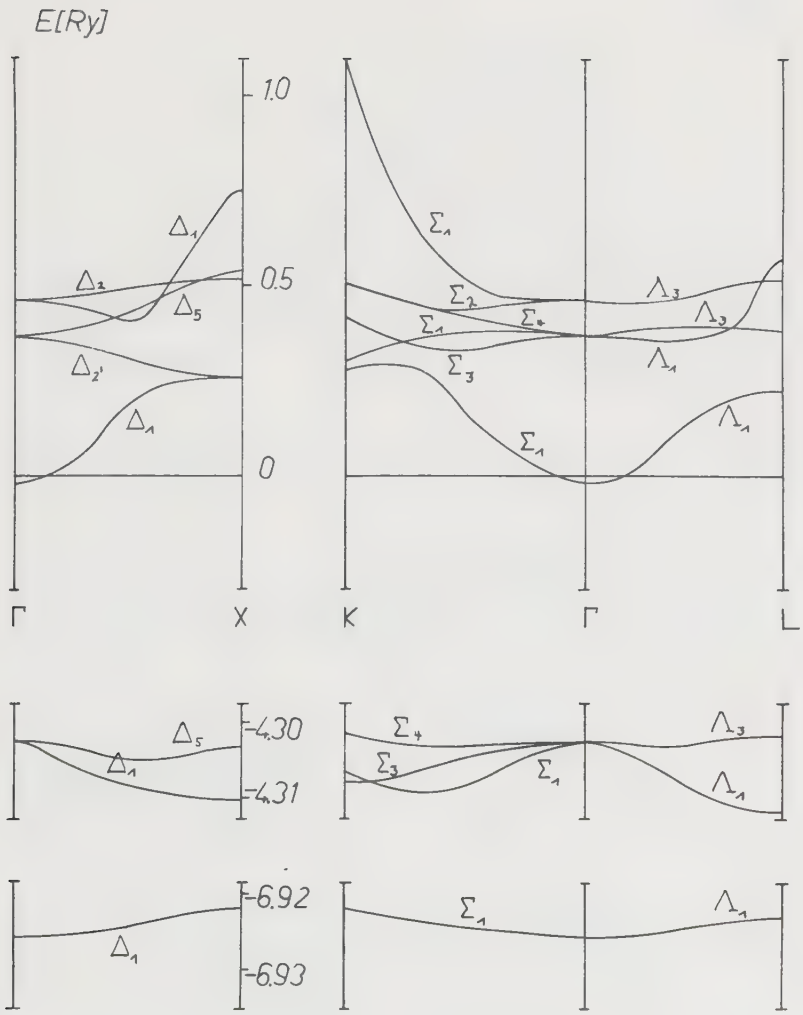


Abb. 9: Die Bandstruktur von paramagnetischem Nickel
$\varkappa$ = 11.3

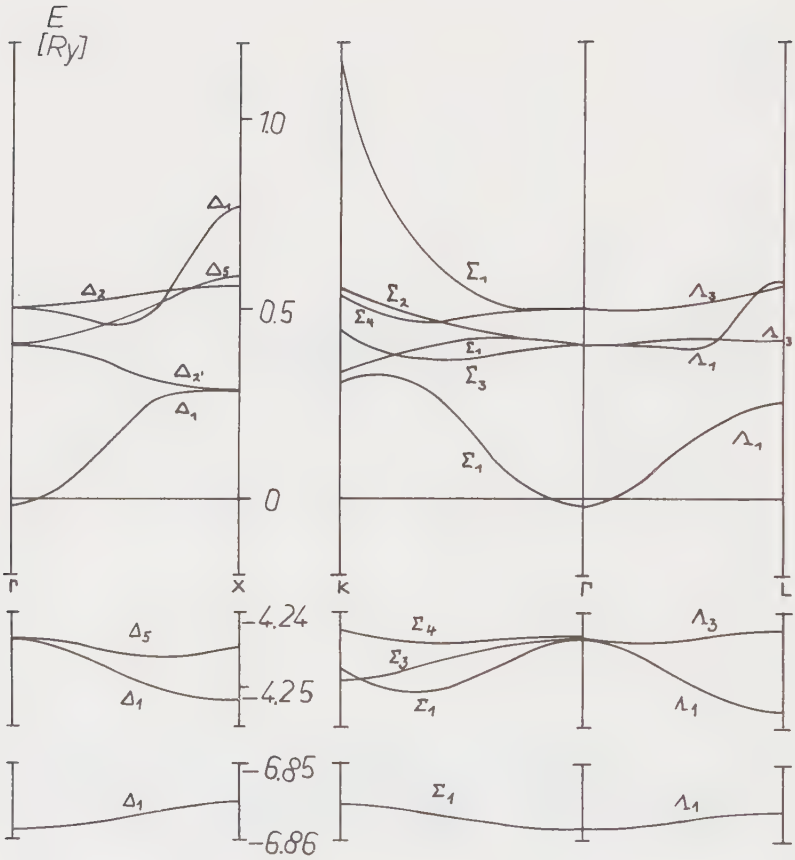


Abb. 10: Die Bandstruktur von paramagnetischem Nickel
$\varkappa$ = 12.3

Tabelle 11

Vergleich von berechneten Energiedifferenzen

Autor	d-s-Abstand $\Gamma_{25'}-\Gamma_1$	d-s-Abstand $X_5-\Gamma_1$	d-Breite X_5-X_1	s-p-Breite $X_{4'}-\Gamma_1$
Hanus [22]	.450	.641	.387	.824
Mattheiss [48]	.523	.678	.351	.845
Wakoh und Yamashita [49]	.448	.606	.327	.814
Wakoh [1]	.509	.666	.360	.866
Connolly [2] Slater-Austausch(x)	.363	.486	.267	.834
Connolly [2] $\frac{2}{3}$ Slater-Austausch(x)	.510	.662	.346	.842
vorliegende Arbeit α = 10.3	.361	.527	.269	.790
α = 11.3	.396	.570	.286	.791
α = 12.3	.425	.604	.301	.792

(x) unter Annahme symmetrischer Spinaufspaltung

d-Bandbreite experimentell

Eastman [41] .27 Ry

Eastman [50] .24 $\pm$ .03 Ry

Tabelle 12

Vergleich der berechneten Energiedifferenzen x_5-x_1 mit Röntgenmessungen (relativistische Korrekturen nach Herman-Skillman [45])

experimentell	M_I	M_{II}	M_{III}
Y. Cauchois [43]	8.1	4.9	
C. Kunz [45]	8.0	4.9	
J.R. Cuthill u.a. [46]		4.9	4.7
vorliegende Arbeit	M_I	M_{II}	M_{III}
$\varkappa$ = 8.3	7.9	5.1	5.0
$\varkappa$ = 10.3	7.8	5.1	4.9
$\varkappa$ = 12.3	7.7	5.0	4.9
Hartree $\varkappa = \infty$	7.3	4.5	4.4

6.2.3 Berechnung einer Ladungsdichte am Kernort

In diesem Abschnitt soll über eine Anwendung der berechneten Wellenfunktionen berichtet werden.

Die elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen in einem Festkörper führt zu einer Isomerieverschiebung δ_{IS} in der Energie der emittierten oder absorbierten γ-Strahlung der Kerne, die bei der Mössbauer-Spektroskopie meßbar[51] ist.

Dabei ist δ_{IS} gegeben durch das Produkt zweier unbekannter Größen, einer kernphysikalischen Größe k_N, deren Berechnung zur Zeit nicht möglich ist und der vom Elektronensystem herrührenden Größe $\varrho_{el}(0)$, der Ladungsdichte der Elektronen am Kernort.

Während für die s-Anteile der Rumpfelektronen atomare Rechnungen eine gute Näherung darstellen, sind die von den 4s-Elektronen (und höheren s-Anteilen) herrührenden Ladungsdichten noch mit Unsicherheiten behaftet.

Aus den Wellenfunktionen zu den tabellierten $\hat{k}$-Punkten wurde diese Ladungsdichte berechnet. Die $\hat{k}$-Summation wurde dabei mit volumenproportionalen Gewichten durchgeführt.

Die folgende Tabelle vergleicht die Ergebnisse mit Rechnungen anderer Autoren.

Tabelle 13: Vergleich der Ladungsdichte der 4s-Elektronen am Kernort

Autor	Wakoh, Yamashita[52]	LOC 1	LOC 2	LOC 3	LOC 4	vorliegende Arbeit $\varkappa$=10.3	$\varkappa$=12.3
$\varrho_{4s}(0)$ [10^{24} cm^{-3}]	.534	.534	.403	.679	.667	.653	.675

LOC: J.C. Love, F.E. Obershain, and G. Czjzek[51]

Die Werte von Wakoh und Yamashita wurden ebenso wie die hier berechneten Werte gemäß D.A. Shirley[16] relativistisch korrigiert.

Während LOC 1 und LOC 2 für Nickel-Atome gerechnet sind und nur grobe Näherungen darstellen, liefern die nach dem Wigner-Seitz-Verfahren durchgeführten Rechnungen LOC 3 und LOC 4 erstaunlich gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen.

6.3 Ergebnisse für den ferromagnetischen Fall

6.3.1 Die Symmetrie der Spinaufspaltung

Die Energieeigenwerte im ferromagnetischen Fall wurden berechnet durch Einführung unterschiedlicher Summationsbereiche für die beiden Spineinstellungen im Austauschterm (Abschnitt 5.2). Angenommen wird dabei eine $\vec{k}$-unabhängige Verschiebung der Energiebänder des paramagnetischen Falls. Die Faktoren $\sigma_m^{\nu}(k)$ (Abschnitt 5.2) wurden dabei so gewählt, daß sich für $\vec{k}$ = (0,0,0) bei der Darstellung

Γ_{12} eine Spinaufspaltung ergab, die mit der aus Experimenten bestimmbaren d-Aufspaltung übereinstimmt. Dabei wurde berücksichtigt, daß neuere Messungen[34)35)] auf eine kleinere Aufspaltung hinweisen (etwa .02 Ry) als früher angenommen wurde (etwa .03 Ry).

Tabelle 14[(x)] zeigt am Beispiel der Darstellungen, die am Punkt X auftreten, daß die für die beiden Spineinstellungen berechneten Energien innerhalb einiger tausendstel Rydberg symmetrisch liegen zu den paramagnetischen Bändern.

6.3.2 Zusammenstellung der Energieeigenwerte

In den Tabellen 15 - 17 sind die Energieeigenwerte der Endpunkte der hochsymmetrischen Richtungen $\langle 1,0,0 \rangle$, $\langle 1,1,0 \rangle$ und $\langle 1,1,1 \rangle$ für die Einstellung spin down angegeben. Für $\varkappa = 12.3$ gibt Abb. 11 eine Darstellung der hochliegenden Rumpf- und der Valenzbänder.

Alle bisherigen theoretischen Untersuchungen von ferromagnetischem Nickel ergaben, daß die Aufspaltung der s- und der p-artigen Bänder klein ist gegenüber der Aufspaltung der d-Bänder. Zornberg[26)] faßte die Ergebnisse zusammen in der Forderung $\Delta E_{s,p} < .2\ \Delta E_d$ (ΔE: Spinaufspaltung).

(x) Es wird die Bezeichnung $\uparrow$ für die Spineinstellung, die einen Überschußspin ergibt, $\downarrow$ für die entgegengesetzte Spineinstellung und $\uparrow\downarrow$ für den paramagnetischen Fall benutzt.

Tabelle 14

Symmetrie der Spinaufspaltung

$\varkappa = 10.3,\ k = \frac{2\pi}{a}\ (0,0,1)$

Darstellung	$E_{\uparrow}$	$E_{\uparrow\downarrow}$	$E_{\downarrow}$	$E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow}$	$E_{\downarrow} - E_{\uparrow\downarrow}$	$E_{\uparrow} + E_{\downarrow} - 2E_{\uparrow\downarrow}$
x_1	-7.0176	-7.0031	-6.9845	.0145	.0186	.0041
	-4.3926	-4.3796	-4.3627	.0130	.0169	.0039
	.2161	.2242	.2351	.0081	.0109	.0028
$x_{4'}$	.7548	.7565	.7581	.0017	.0016	.0001
x_1	1.2690	1.2743	1.2811	.0053	.0068	.0015
	2.3360	2.3389	2.3423	.0029	.0034	.0005
x_5	-4.3861	-4.3730	-4.3560	.0131	.0170	.0041
	.4818	.4929	.5068	.0111	.0139	.0028
	1.6658	1.6676	1.6694	.0018	.0018	.0000
	4.3165	4.3182	4.3201	.0017	.0019	.0002
x_2	.4583	.4700	.4861	.0117	.0161	.0044
	3.8321	3.8328	3.8334	.0007	.0006	.0001
x_3	.2149	.2233	.2335	.0084	.0102	.0018
	2.0028	2.0077	2.0134	.0049	.0057	.0008

Tabelle 15

Energieeigenwerte von ferromagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\kappa$ ↓	κ 8.3	κ 9.3	κ 10.3	κ 11.3	κ 12.3
Δ_1 (0,0,0)	-7.2020	-7.0831	-6.9877	-6.9098	-6.8452
	-4.5360	-4.4371	-4.3560	-4.2883	-4.2310
	- .0498	- .0401	- .0323	- .0257	- .0202
	.3040	.3767	.4328	.4768	.5120
	2.6175	2.6274	2.6356	2.6424	2.6481
	3.1120	3.1152	3.1177	3.1198	3.1214
Δ_1 (0,0,1)	-7.1991	-7.0800	-6.9845	-6.9064	-6.8416
	-4.5409	-4.4429	-4.3627	-4.2958	-4.2392
	.1415	.1952	.2351	.2655	.2892
	.7392	.7495	.7581	.7654	.7717
	1.2208	1.2537	1.2811	1.3040	1.3233
	2.3070	2.3263	2.3423	2.3555	2.3667
Δ_2 (0,0,1)	.3514	.4274	.4861	.5324	.5694
	3.8299	3.8319	3.8334	3.8345	3.8354
Δ_2' (0,0,0)	.2181	.2865	.3388	.3797	.41218
	2.3290	2.3308	2.3321	2.3331	2.3338
Δ_2' (0,0,1)	.1297	.1889	.2335	.2679	.2951
	1.9534	1.9864	2.0134	2.0358	2.0544
Δ_5 (0,0,1)	-4.5351	-4.4367	-4.3560	-4.2888	-4.2318
	.3680	.4462	.5068	.5545	.5927
	1.6490	1.6601	1.6694	1.6773	1.6841
	4.2991	4.3109	4.3201	4.3273	4.3331

Tabelle 16

Energieeigenwerte von ferromagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}\kappa \downarrow$	κ 8.3	κ 9.3	κ 10.3	κ 11.3	κ 12.3
Σ_1	-7.1991	-7.0799	-6.9844	-6.9064	-6.8416
(.75,.75,0)	-4.5380	-4.4400	-4.3591	-4.2919	-4.2351
	.1499	.2092	.2537	.2880	.3150
	.1858	.2428	.2853	.3177	.3430
	1.0769	1.1016	1.1223	1.1398	1.1547
	1.2816	1.3079	1.3300	1.3485	1.3642
	2.1230	2.1441	2.1615	2.1758	2.1878
	2.8787	2.8961	2.9106	2.9226	2.9328
Σ_2	.3402	.4168	.4759	.5225	.5598
(.75,.75,0)	3.3996	3.4110	3.4201	3.4274	3.4333
Σ_3	-4.5386	-4.4405	-4.3602	-4.2933	-4.2366
(.75,.75,0)	.2748	.3399	.3885	.4257	.4547
	.9475	.9709	.9914	1.0091	1.0246
	3.5176	3.5253	3.5315	3.5365	3.5405
	4.4709	4.4865	4.4991	4.5095	4.5181
	5.3093	5.3147	5.3191	5.3228	5.3259
Σ_4	-4.5332	-4.4347	-4.3540	-4.2867	-4.2297
(.75,.75,0)	.3406	.4140	.4705	.5148	.5501
	1.8092	1.8244	1.8371	1.8479	1.8571
	3.7991	3.8211	3.8391	3.8541	3.8667
	4.9691	4.9736	4.9772	4.9802	4.9827
	6.6903	6.6949	6.6986	6.7015	6.7039

Tabelle 17

Energieeigenwerte von ferromagnetischem Nickel

$\frac{a}{2\pi}$ k ↓	$\varkappa$ 8.3	$\varkappa$ 9.3	$\varkappa$ 10.3	$\varkappa$ 11.3	$\varkappa$ 12.3
Λ_1	-7.2000	-7.0809	-6.9855	-6.9074	-6.8427
(.5,.5,.5)	-4.5424	-4.4445	-4.3643	-4.2974	-4.2408
	.1199	.1702	.2070	.2348	.2563
	.5524	.5615	.5689	.5750	.5805
	.9190	.9567	.9884	1.0149	1.0372
	2.2512	2.2531	2.2547	2.2558	2.2568
	3.0035	3.0248	3.0422	3.0565	3.0685
Λ_3	-4.5343	-4.4356	-4.3547	-4.2872	-4.2301
(.5,.5,.5)	.2375	.3054	.3572	.3977	.4299
	.3469	.4233	.4824	.5289	.5662
	2.3370	2.3504	2.3616	2.3711	2.3793
	2.5637	2.5886	2.6088	2.6255	2.6393

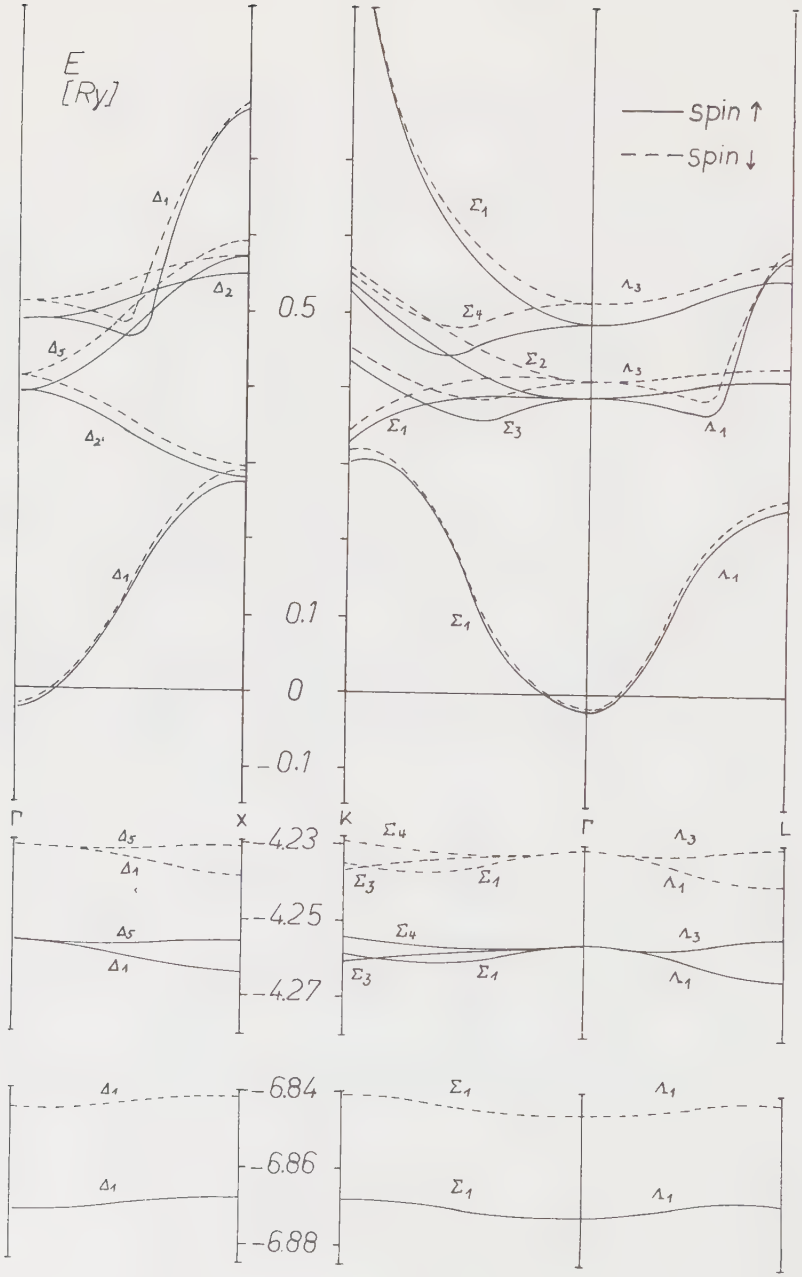


Abb. 11: Die Bandstruktur von ferromagnetischem Nickel
$\varkappa$ = 12.3

Die hier durchgeführten Rechnungen ergaben für $\varkappa = 12.3$

Tabelle 18: Vergleich von d-Aufspaltung, s-Aufspaltung und p-Aufspaltung

$\varkappa = 12.3$

d-Aufspaltung $\Gamma_{12}\downarrow - \Gamma_{12}\uparrow$	d-Aufspaltung $\Gamma_{25'}\downarrow - \Gamma_{25'}\uparrow$	s-Aufspaltung $\Gamma_1\downarrow - \Gamma_1\uparrow$	p-Aufspaltung $X_{4'}\downarrow - X_{4'}\uparrow$
.0228	.0176	.0020	.0024

in Übereinstimmung mit der oben angegebenen Forderung.

Die $\vec{k}$-Abhängigkeit der Aufspaltung derjenigen Darstellungen, die nur Drehimpulsanteile ≥ 2 enthalten (z.B. Σ_2) ist schwach, eine starke $\vec{k}$-Abhängigkeit tritt naturgemäß auf, wenn sich die Verhältnisse der Drehimpulsanteile in Abhängigkeit von $\vec{k}$ stark ändern (z.B. $\Gamma_{12}(l = 2,4,\ldots)$ $\rightarrow X_{4'}(l = 1,3,\ldots)$.

Bemerkenswert erscheint, daß die 3s und 3p Rumpfbänder - im Gegensatz zu den Valenzbändern mit gleicher Symmetrie - eine Spinaufspaltung zeigen, die größer ist als die der d-Bänder. Sie beträgt z.B. bei $\varkappa = 10.3$

$3s_\downarrow - 3s_\uparrow$ .0374 Ry

$3p_\downarrow - 3p_\uparrow$ .0340 Ry

und ist groß im Vergleich zur Bandbreite. Aus der Literatur sind keine Vergleichswerte bekannt.

Die Aufspaltung der überhalb der Fermienergie liegenden Bänder erweist sich als kleiner, als die der d-Bänder. In dem in Abbildung 6 benutzten Maßstab ist diese Aufspaltung nicht mehr erkennbar, so daß die dort dargestellten hochliegenden Energiebänder auch stellvertretend für den ferromagnetischen Fall angesehen werden können.

Da die Symmetrie der Spinaufspaltung - bezogen auf die paramagnetischen Bänder - in weiteren Punkten des $\vec{k}$-Raums bestätigt werden konnte, soll sie hier als allgemein gültig angesehen werden. Dann lassen sich aus den Tabellen 15 - 17 zusammen mit den entsprechenden Energieeigenwerten des paramagnetischen Falls sofort die Energieeigenwerte für die spin-up-Zustände ermitteln. Bei der Anfertigung von Abb. 11 wurde ebenfalls die symmetrische Aufspaltung ausgenutzt.

6.3.3 Zusammenfassender Vergleich von experimentell gefundenen Energiedifferenzen mit berechneten Werten

In Tabelle 19 ist im ersten Teil eine Zusammenstellung von experimentell bestimmten Vergleichsgrößen gegeben. Der zweite Index, der bei einzelnen Darstellungen angegeben ist (z.B. L_{32}) ordnet Lösungen gleicher Symmetrie nach wachsender Energie. E_F ist die Fermienergie.

Die von Hanus, Feinleib und Scouler im Infraroten gemessenen Werte entsprechen Übergängen, von denen mit hoher Wahrscheinlichkeit einer direkt am Punkt L erfolgt und einem Übergang $L_{2'} - L_3$ im spin-down-Band entspricht, der andere Übergang erfolgt vermutlich auf der von L ausgehenden Oberflächenrichtung Q. (Eine ausführliche Diskussion verschiedener Modelle ist bei Zornberg[26] zu finden) Beim Vergleich mit theoretischen Werten sollte, so lange eine Zuordnung nicht sicher ist, der jeweils "günstiger" liegende Wert herangezogen werden.

Die Aufspaltung der von Stoll gemessenen optischen Übergänge im sichtbaren Bereich rührt von relativistischen Effekten her.

Tabelle 19

Vergleich von experimentell gefundenen Energiedifferenzen mit berechneten Werten

- Ferromagnetischer Fall -

A) Experimentell

Autor	d-Band-Aufspaltung	$x_4'-x_5$ (↑)	Punkt L sichtbar	Punkt L infrarot
Hanus, Feinleib, Scouler[47]				.018 .029
Stoll [36)37)]	.026 .040	.164 .170	.176 .184	
Rowe, Tracy[35)]	$.020 \pm .002$			
Wohlfahrt[(x) 33)]	$.026 \pm .004$			
B) Theoretisch				
	$L_{32}^{\downarrow} - L_{32}^{\uparrow}$			$L_{2'} - L_{32}$
Wakoh[1)]	.074	.171	E_F-L_{31} (↓) .13 (↑) .20	(↓) .011
Connolly[2)] Slater-Austausch	.080	.392	E_F-L_{31} (↓) .11 (↑) .18	Übergang nicht möglich
Connolly [2)] $\frac{2}{3}$ Slater-Austausch	.075	.216	E_F-L_{31} (↓) .13 (↑) .19	(↓) .070
vorliegende Arbeit $\varkappa$ = 10.3	.030	.276	$L_{31}-L_{2'}$ (↓) .212	(↓) .087
$\varkappa$ = 11.3	.025	.232	$L_{31}-L_{2'}$ (↓) .177	(↓) .046
$\varkappa$ = 12.3	.022	.197	$L_{31}-L_{2'}$ (↓) .151	(↓) .015

(x) Zusammenfassende Betrachtung vorhandener Daten
(↓) bezeichnet Übergänge im spin down-Band

Ein Vergleich mit den berechneten Werten zeigt, daß für $\varkappa = 12.3$ die hier berechneten Werte Abweichungen von den experimentellen Daten zeigen, die 20 o/o nicht übersteigen. (Eine Berücksichtigung der experimentellen Fehlerschranken würde dieses Ergebnis verbessern.)

Diese Aussage bleibt insbesondere erhalten, wenn man die Messungen der d-Band-Breite einbezieht, die sich im ferromagnetischen Fall ergibt zu

.266 Ry für $\varkappa = 10.3$
.286 Ry für $\varkappa = 11.3$ (Eastman[41] .27 Ry, .24 $\pm$ .03 Ry[50])
.291 Ry für $\varkappa = 12.3$.

Bei den Rechnungen der anderen Autoren nehmen die maximalen Abweichungen wesentlich größere Werte an.

Eine genauere Festlegung einer optimalen Abschirmkonstanten erscheint erst dann sinnvoll, wenn über ein Interpolationsverfahren die $E(\vec{k})$-Abhängigkeit im gesamten Raum vorliegt.

Eine erste Interpolation der berechneten Werte für den paramagnetischen Fall und eine Berechnung der Fermienergie ist von Glötzel[53] mit einem Verfahren von Bross[54] durchgeführt worden. Das Ergebnis ist in Abb. 12 dargestellt. Trotz der geringen Zahl der zur Verfügung stehenden $\vec{k}$-Punkte zeigen die Energiebänder auch auf den Oberflächenrichtungen einen Verlauf, der dem sehr nahe kommt, den halbempirische Verfahren[26] unter Verwendung von vielen an Experimente angepaßten Parameter liefern.

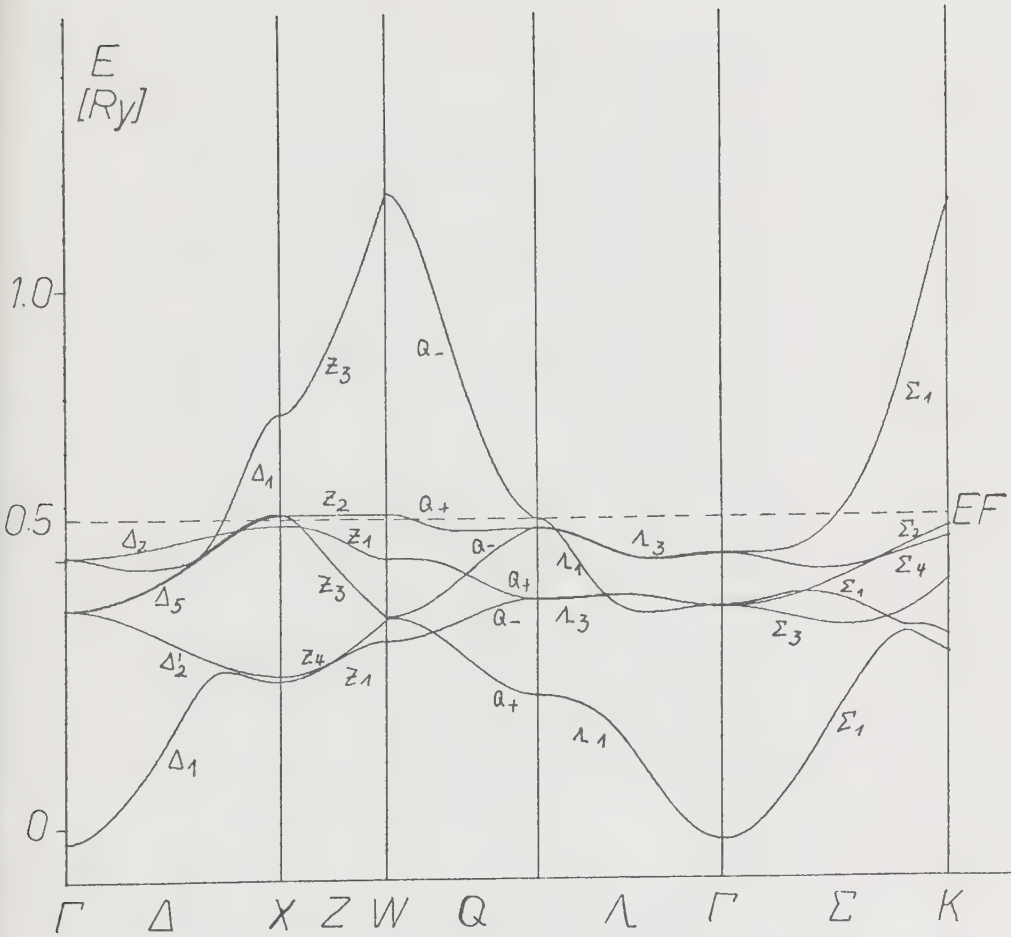


Abb. 12: Interpolierte Bandstruktur von paramagnetischem Nickel unter Einschluß von Oberflächenrichtungen. E_F ist die Fermienergie.

7. Zusammenfassung

Die unbefriedigende Übereinstimmung der bekannten Bandstrukturberechnungen von Nickel mit experimentell bestimmten Größen zeigt die Notwendigkeit, Austausch- und Korrelationswechselwirkungen der Kristallelektronen weitergehend zu berücksichtigen, als es bisher der Fall war.

Ausgehend von einer Einteilchengleichung, die gedämpfte Quasiteilchenzustände beschreibt, wird unter folgenden Näherungen eine Gleichung für stabile Quasiteilchen abgeleitet

a) Vernachlässigung von Vertexkorrekturen
b) Ersetzen der Dielektrizitätsfunktion durch ihren statischen Wert und
c) Annäherung der exakten Greenfunktion durch eine geeignete nullte Näherung.

Man erhält eine Hartree-Fock-Gleichung, bei der die Coulombwechselwirkung durch eine abgeschirmte Wechselwirkung ersetzt ist. Um diese nichtlineare Integrodifferentialgleichung im Formalismus des MAPW-Verfahrens behandeln zu können, werden geeignete Wellenfunktionen nullter Ordnung bestimmt, die zur Linearisierung der Gleichung dienen und aus denen ein Hartree-Potential berechnet wird.

An einem in Hartree-Näherung berechneten Beispiel wird gezeigt, daß der Einfluß der Winkelabhängigkeit des Potentials im äußeren Teil der Wigner-Seitz-Zelle - der bei allen bisher vorliegenden Rechnungen für Nickel vernachlässigt wurde - zu Änderungen der Energieeigenwerte bis zu .04 Ry führt.

Die Rechnungen mit abgeschirmter Austauschwechselwirkung

für paramagnetisches Nickel zeigen, daß die Abschirmkonstante als freier Parameter aufgefaßt werden muß. Bei geeigneter Wahl dieser Größe können die Bandbreite der d-Bänder und Röntgenübergänge von 3s und 3p-Zuständen zur Fermikante in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben werden. Eine Berechnung der Ladungsdichte am Kernort bestätigt neuere, mit wesentlich einfacheren Modellen gefundene Rechnungen.

Im gleichen Formalismus kann der ferromagnetische Zustand von Nickel behandelt werden. Um als nullte Näherung für die Wellenfunktionen die Lösungen des paramagnetischen Falls benutzen zu können, muß ein weiterer Parameter eingeführt werden, der über die aus Experimenten bekannte d-Band-Aufspaltung angepaßt wird. Man erhält eine Bandstruktur für ferromagnetisches Nickel bei der das Verhältnis von d- zu s- und p-Band-Aufspaltung mit bisher vorliegenden Rechnungen übereinstimmt. Die Aufspaltung der Bänder erfolgt symmetrisch, bezogen auf die des paramagnetischen Falls. Aus optischen Messungen bekannte Übergänge im sichtbaren und im infraroten Bereich können bis auf Abweichungen von etwa 20 o/o wiedergegeben werden.

8. Literaturverzeichnis

1 S. Wakoh, J.Phys.Soc.Japan 20, 1894 (1965)

2 J.W.D. Connolly, Phys.Rev. 159, 415 (1967)

3 W. Kohn, L.J. Sham, Phys.Rev. 140 A, 1133 (1965)
Phys.Rev. 145, 561 (1966)

4 F. Herman, I.B. Ortenburger, and J.P. van Dyke, Int.J.Quant.Chem. 35, 822 (1970)

5 L. Hedin, Phys.Rev. 139 A, 796 (1965)

6 N.O. Lipari, Phys.Stat.Sol. 40, 691 (1970)

7 H. Bross, Z.Physik 215, 485 (1968)

8 P. Nozieres, Theory of Interacting Fermi Systems, Benjamin (1964)

9 G. Bohn, Dissertation, Universität München, 1970

10 H. Stöhr, Dissertation, Universität München, 1971

11 H. Bross, Phys.kondens.Mat. 3, 119 (1964)

12 H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö, and H. Stöhr, Phys.Rev. B 2, 3098 (1970)

13 N.O. Lipari, W.B. Fowler, Phys.Rev. B 2, 3354 (1970)

14 A.B. Kunz, W.B. Fowler, and P.M. Schneider, Phys.Lett. 28 A, 553 (1969)

15 F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, N. Jersey (1963)

16 D.A. Shirley, Rev.Mod.Phys. 36, 339 (1964)

17 M.J.G. Lee, Phys.Rev. 178, 953 (1969)

18 L. Hedin and S. Lundqvist, Solid State Physics 23, Academic Press, New York (1969)

19 D.S. Falk, Phys.Rev. 118, 105 (1960)

20 S.L. Adler, Phys.Rev. 126, 413 (1962)

21 J.F. Cornwell, Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North-Holland, Amsterdam (1969)

22 J. Hanus, Mass.Inst.Tech. SSMTG Quart.Progr.Rep. 44, 29 (1962)

23 R.E. Watson, Phys.Rev. 118, 1036 (1960)

24 R.E. Watson, Phys.Rev. 119, 1934 (1960)

25 H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö, and H. Stöhr, Computational Methods in Band Theory, Plenum Press, 1971

26 E.I. Zornberg, Phys.Rev. B 1, 244 (1970)

27 W.E. Rudge, Dissertation, MIT, 1968

28 W.E. Rudge, Phys.Rev. 181, 1020 (1969)

29 A. Blumen, Diplomarbeit, Universität München, 1971

30 H. Bross, Z.Naturf. 15a, 859 (1960)

31 P.P. Ewald, Ann.Physik 64, 253 (1921)

32 L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E.P. Wigner, Phys.Rev. 50, 58 (1936)

33 E.P. Wohlfahrt, Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham (1964)

34 D.T. Pierce, W.E. Spicer, Phys.Rev.Lett. 25, 581 (1970)

35 J.E. Rowe, J.C. Tracy, Phys.Rev.Lett. 27, 799 (1971)

36 M.Ph. Stoll, J.Appl.Phys. 42, 1717 (1971)

37 M.Ph.Stoll, Solid State Comm. 8, 1207 (1970)

38 A.J. Blodgett and W.E. Spicer, Phys.Rev. 146, 390 (1966)

39 T.A. Callcett, and Mac Rae, Phys.Rev. 178, 966 (1969)

40 D.E. Eastman, J.Appl.Phys. 40, 1387 (1969)

41 D.E. Eastman, Phys.Rev. B 3, 1769 (1971)

42 H.D. Hagstrum, J.Appl.Phys. 40, 1398 (1969)

43 Y. Cauchois, J.Phys.Rad. 16, 253 (1955)

44 C.S. Fadley and D.A. Shirley, Phys.Rev.Lett.21, 980 (1968)

45 C. Kunz, DESY Report 70/48 (1970)

46 J.R. Cuthill, A.J. McAlister, M.L. Williams, and R.E. Watson, Phys.Rev. 164, 1006 (1967)

47 J. Hanus, J. Feinleib, and W.J. Scouter, Phys.Rev.Lett. 19, 16 (1967)

48 L.F. Mattheiss, Phys.Rev. 134, 1970 (1964)

49 S. Wakoh and J. Yamashita, J.Phys.Soc.Japan 19, 1342 (1964)

50 D.E. Eastman, Private Mitteilung

51 J.C. Love, F.E. Obenshain, and G. Czjzek, Phys.Rev. 3, 9 (1971)

52 S. Wakoh and J. Yamashita, J.Phys.Soc.Japan 25, 1272 (1968)

53 D. Glötzel, Diplomarbeit, Universität München, 1972

54 H. Bross, Z.Physik 243, 311 (1971)

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Professor Dr. H. Bross, der die Behandlung dieses interessanten Themas anregte und durch ausführliche Diskussionen, aus denen nützliche Ratschläge hervorgingen, ganz wesentlich den Fortgang dieser Arbeit beeinflußte.

Meinen Kollegen Dr. H. Stöhr, Dr. G. Bohn und Dipl.-Phys. Franz Schulte, die immer zu Diskussionen bereit waren, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Herrn cand.phys. D. Glötzel sei für die schnelle Durchführung einer Interpolation der Energiebänder gedankt.

Die Mitarbeiter des Leibniz-Rechenzentrums, München und des Rechenzentrums des IPP, Garching unterstützten die langwierigen numerischen Rechnungen. Ihnen sei hierdurch gedankt.

Für die Reinschrift des Manuskripts und Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen und Tabellen danke ich Fräulein I. Burger und Frau A. Feustel.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit durch Bereitstellung von Personalmitteln und Sachbeihilfen.

Lebenslauf

Gero Meister	geboren am 2. Januar 1939 in Chemnitz als Sohn des Chemikers Dr. Werner Meister und seiner Ehefrau Ruth, geb. Thym. 1960 Übersiedlung nach Westdeutschland. Seit 1969 verheiratet mit Irmingard, geb. Viëtor, Dr. med.
1945 - 1957	Volks- und Oberschulbesuch in Chemnitz und in Premnitz/Westhavelland
1. Juni 1957	Abitur
September 1957 - Mai 1960	Physikstudium an der Humboldt-Universität Berlin
November 1960	Weiterführung des Studiums an der Universität Freiburg Diplomarbeit über "Streuexperimente mit niederenergetischen Elektronen an Helium und an Alkanen" bei Professor Dr. O. Osberghaus
12. Juli 1965	Diplomhauptprüfung
Oktober 1965 - Juli 1966	Biophysikalische Studien an der Universität Marburg
Seit November 1966	unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Bross an der Sektion Physik der Universität München tätig, seit Februar 1970 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.